

Untersuchungen zum Ladungsträger-Transport in
amorphen Festkörpern mittels Ionen- und
Elektronenbestrahlung sowie grenzflächensensitiver
Sekundärionenmassenspektrometrie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Anneli Hein

geboren in Wuppertal

Marburg, 2019

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2014 bis November 2018 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Ulrich Tallarek

Einreichungstermin: 27.03.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2019

Hochschulkennziffer: 1180

Für Jutta

*I've taken my bows. And my curtain calls .You brought me fame and fortune and everything that goes
with it. I thank you all! But it's been no bed of roses, no pleasure cruise.*

I consider it a challenge before the human race and I ain't gonna lose!

And we mean to go on and on and on and on.

We are the champions, my friends!

And we'll keep on fighting till the end.

We are the champions!

(Freddy Mercury, Queen, "We are the champions")

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben. Mein Dank geht an...

...Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel für das interessante Thema, sowie die Bereitstellung des Arbeitsplatzes.

...alle „meine“ Studenten mit denen es viel Spaß gemacht hat zu arbeiten. Sei es im PC3-Praktikum, im Lehramtspraktikum oder in den Übungen von Mathe I, Mathe II und PC8.

...insbesondere auch an „meine“ Bachelor-, Vertiefungs- und Masterstudenten, durch deren Arbeiten ich (fachlich aber auch persönlich) enorm gewonnen habe. Danke an Jan (BA), Jonathan, Christoph, Johanna, Tabea (gleich dreifach ☺), Alex, Adam, Kevin und Jan (MA).

...die „alten“ AG-ler für das überlebenswichtige Erklären der Apparaturen. Hier geht ein ganz besonderes Danke an Julia (ToF-SIMS), Johannes (ToF-SIMS und M⁺-BIIT), David (Labview und ein immer offenes Ohr), Martin (Diskussionen jeder Art) und Stephan, DEN Büromitbewohner schlechthin. Danke für eine tolle Zeit im Büro und die vielen Gespräche, die mir geholfen haben, mich weiterzuentwickeln. Natürlich auch Danke für die vielen Handgriffe, für die ich euch immer rufen konnte.

...die „Neuen“ in der AG: Danke an Johanna, die Nachfolge-Büromitbewohnerin – es war auch mit dir eine schöne Zeit, lass dich nicht unterkriegen! Danke an Viviana, meine Leidensgenossin, für die vielen Gespräche und kleinen Labor-Gesten. Danke an Martin, Peter und Viola für den Spaß, die Aufmunterungen, die Hilfe - für euch. Bleibt wie ihr seid - großartig!

...mein Korrektur-Lese-Team bestehend aus Johanna, Viola, Peter und Stephan. Danke für eure Zeit und die hilfreichen (und manchmal witzigen) Kommentare in meiner Arbeit.

...die Werkstätten der Chemie und ihre unglaublich wichtige Arbeit. Insbesondere geht mein Dank an Opa Karl, Stefan und Herrn Bepperling aus der Feinmechanik sowie Norbert, Michael und Werner aus der Elektronik. Ohne euch sind wir aufgeschmissen, danke, dass ihr immer eine Lösung und gute Laune für uns parat habt!

Danksagung

...Elke Waschk, die gute Seele der Chemie. Danke für Rat und Tat in der Uni und im Biergarten!

...Jan, Uwe und das Team der MS-Abteilung. Danke für eure Hilfe und Unterstützung jederzeit.

....das Team von IonToF – danke an Claudia, Henning, Bernd, Stefanie, Christian und Julia. Danke, für die Beantwortung unzähliger Emails und für lustige Remote-Reparatur-Sessions!

...Matze - wir sehen uns beim nächsten Halbmarathon.

...die Wutbürger aus der Wutbürgerecke, die mich so freundlich aufgenommen haben. Danke für lustige und ernste Gespräche draußen vor der Tür! Danke an: Susi, Jasmin, Marius, Henrik, Rigo, Kimon und Eu.

Ein großer Teil meines Dankes geht an meine Familie und Freunde. Ich hätte diese Arbeit nicht ohne euch geschafft. Danke für eure Geduld mit mir, wenn ich mal wieder schwierig war (und ich weiß, das war ich sehr oft). Danke, dass ihr mir den Rücken gestärkt habt.

Danke, dass ihr mir geholfen habt, die Hoffnung nicht aufzugeben. Danke für euer Verständnis, eure Zeit und dass ihr immer ein offenes Ohr für mich habt. Danke an Mama, Papa und Michi, für eure lieben kleinen und großen Gesten, mit denen ihr mich daran erinnert (habt), dass das Leben aus mehr besteht - Ich liebe euch!

Danke an Anja und Hanni für unvergessliche Nachmittage und Abende in Marburg, Frankfurt, Hamburg und Bad Endbach - Ihr seid Gold wert!

Zuguterletzt geht mein Dank an Marius. Ich bin mir ziemlich sicher, dass du aus einem Grund genau in dem Moment in mein Leben getreten bist, als meine Welt aus den Angeln fiel. In den schlimmsten Phasen warst und bist du das Beste an der gesamten Promotion. Danke, dass du mir geholfen hast, nicht aufzugeben. Danke für die Ehrlichkeit, Authentizität und das Vertrauen, das uns verbindet. Ich kann mir keinen besseren Weggefährten an meiner Seite vorstellen und bin gespannt auf unsere nächsten Abenteuer.

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung und Charakterisierung einer niederenergetischen Elektronenkanone. Diese soll als Erweiterung der Hochvakuum-Methode des Bombardement induzierten Ionentransportes^[1–11] (englisch: *bombardment induced ion transport*, kurz: BIIT, neu: *charge attachment induced ion transport*, kurz: CAIT) dienen. Mittels Elektronenbestrahlung werden im Rahmen dieser Arbeit Ionentransport und Redoxprozesse in Festkörperelektrolyten wie natriumhaltigen Calcium-Phosphatgläsern, lithiumhaltigen Vanadium-Phosphatgläsern sowie natrium- und kaliumhaltigen Borosilikatgläsern untersucht. Die Transportprozesse in den Proben werden mit Hilfe von Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (englisch: *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, kurz: ToF-SIMS) in Form von Konzentrations-Tiefenprofilen sichtbar gemacht.

Der erste Teil dieser Arbeit beinhaltet den Aufbau und die Optimierung der niederenergetischen Elektronenkanone. Die Elektronenoptik wird dabei nach der Vorlage von ERDMAN und ZIPF konstruiert^[12]. Als Elektronenquelle wird ein Haarnadelfilament verwendet. Eine große Herausforderung besteht darin, die Elektronenoptik so zu gestalten, dass die Elektronen beschleunigt und in Richtung der Probe geleitet werden können, ohne diese dabei zu beschädigen. Die sanfte Anlagerung der Elektronen auf der Probenoberfläche wird durch die Verwendung einer Edelstahlmaske, die auf der Probe aufliegt, realisiert. Die Maske selbst ist nicht geerdet, sondern lädt sich durch die ankommenden Elektronen auf das Oberflächenpotential der Probe auf. Im Bereich der Maskenöffnung ist damit eine homogene Aufladung der Probenoberfläche garantiert.

Durch diese Aufladung bildet sich im Probenmaterial ein Potential- und Konzentrationsgradient aus, durch den Transportvorgänge in der Probe hervorgerufen werden. Für die Bestrahlung mit Elektronen sind zwei modi operanti möglich. Die Leitfähigkeit des Materials kann durch Anbringen einer Elektrode auf der Probenrückseite, der Seite, die nicht vom Elektronenstrahl ausgeleuchtet wird, sowie die Aufzeichnung des Stromflusses durch die Probe bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen und Probentemperaturen ermittelt werden.

Kurzzusammenfassung

Messungen des Stromflusses bei konstanter Spannung und einer ausgewählten Probertemperatur bei ansonsten gleicher Probenpräparation werden dazu genutzt, Konzentrations-Tiefenprofile in die Probe einzuschreiben. Über die Visualisierung dieser Profile mittels ToF-SIMS ist es möglich, Informationen über die (elektro-) diffusiven Prozesse sowie die beteiligten Ladungsträger zu erhalten.^[1,6,7,10,11]

Zusätzlich zur Elektronenkanone werden zwei neue Probenhalter für das BIIT-Experiment entworfen. Dabei besteht die Herausforderung darin, den von J. MARTIN^[13] und D. BUDINA^[14] entwickelten Probenhalter entlang der z-Achse drehbar zu gestalten, so dass eine Bestrahlung mit Elektronen und Kationen nacheinander ohne Belüften der Vakuumkammer erfolgen kann. Für den zweiten Neuentwurf gilt es, eine simultane Bestrahlung mit zwei Spezies zu ermöglichen. Für diesen Prototypen wird daher auf das Heizen der Probe sowie die Messung des Rückseitenstroms verzichtet. Die Fixierung der Probe wird durch zwei Edelstahlmasken realisiert, zwischen die die Probe geklemmt wird.

Um zu zeigen, dass Messungen mit Elektronen vergleichbar gute Messungen liefern wie Kationen-Bestrahlungen, werden natrium- und kaliumhaltige Borosilikatgläser untersucht. Diese Gläser werden gewählt, da an ihnen bereits mehrfach Leitfähigkeitsmessungen mittels Kationen-Bestrahlung durchgeführt wurden.^[13] Der Vergleich zwischen Elektronen- und Kationen-Bestrahlungen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Werte für die absolute Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie der Probe.^[15]

Im Anschluss an dieses proof-of-principle-Experiment wird der Einfluss der Beschaffenheit der Rückseitenelektrode auf die Transportprozesse im Material an dem System der Borosilikatgläser untersucht. Als Elektrodenmaterial wird dafür Gold, Platin, Chrom und Kupfer verwendet. Auf einer kurzen Zeitskala, das heißt bei nur geringen bewegten Ladungsmengen ($Q < 2.5 \text{ mC}$) übt die Beschaffenheit der Rückseitenelektrode keinen signifikanten Einfluss auf die Prozesse im Material aus.^[15,16] Auf einer langen Zeitskala, die mit einer größeren bewegten Ladungsmenge korreliert, ist allerdings zu beobachten, dass Kupferionen mobil werden und beginnen, sich von der Elektrode in das Glas hinein zu bewegen.^[16]

Um weitere Informationen über die Mobilisierung des Kupfer-Elektrodenmaterials zu erhalten, werden sowohl Leitfähigkeits- als auch Langzeit-Messungen an Borosilikatgläsern mit unterschiedlich Dicken Kupferelektroden durchgeführt. Die Dicke der Elektrode ist dabei verbunden mit der Art und Weise wie die Elektrode auf das Glas aufgebracht wird.

Für die Dicken von 100 und 500 nm werden die Elektroden auf die Gläser gesputtert. Weiterhin kommen mechanisch auf die Probe gepresste Elektroden mit der Dicke von 500 nm und 0.05 mm sowie eine 2 mm dicke geklebte Elektrode zum Einsatz. Es ist ein signifikanter Einfluss sowohl von der Dicke als auch von der Art und Weise wie die Elektrode aufgebracht wird erkennbar.

In einer weiteren Messreihe wird Elektropoling^[17–19] mittels Elektronenbestrahlung an einer Glasprobe, die von beiden Seiten mit dem gleichen Metall beschichtet ist, durchgeführt.

Hierbei kommen wieder Borosilikatgläser sowie die Metalle Gold, Platin, Chrom und Kupfer zum Einsatz. Die Ergebnisse zeigen, dass Poling auch mit Elektronenbestrahlung durchgeführt werden kann, wodurch ein Vorteil für sehr dünne oder brüchige Proben erreicht wird.

Ein anderes Projekt, das bearbeitet wird, beschäftigt sich mit der Untersuchung des Lithium-Vanadium-Phosphatglassystems der allgemeinen Zusammensetzung $x Li_2O (55-x) V_2O_5 45 P_2O_5$. Dafür werden Gläser mit Lithiumanteilen von $x = 0, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ und 55 mol-% synthetisiert und mit kombinierter Elektronenbestrahlung und ToF-SIMS-Analyse vermessen.

Zusätzlich werden die Glasübergänge sowie die Schmelzpunkte dieser Gläser ermittelt. Verschiedene Arbeiten an Gläsern ähnlicher Zusammensetzungen weisen auf eine gemischte ionische und elektronische Leitfähigkeit hin, wobei eine Unterscheidung zwischen den beiden Leitfähigkeits-Anteilen bislang noch nicht möglich war. ^[20–27] Durch systematische Elektronenbestrahlung ist es möglich, die Transportprozesse zu erkennen und zwischen ihnen zu unterscheiden. Zusätzlich dazu werden detaillierte Informationen zu den Redoxprozessen an den Grenzflächen der Proben durch kombinierte Elektronenbestrahlung und ToF-SIMS-Analyse gewonnen

Kurzzusammenfassung

Natriumhaltige Calcium-Phosphatgläser finden als biomedizinische Werkstoffe zunehmend Verwendung. ^[28–32] Um die zugrundeliegenden physikalischen und chemischen Prozesse näher zu untersuchen, werden zunächst Glasproben der Zusammensetzung $25 Na_2O\ 30CaO\ 45 P_2O_5$ hergestellt.

In einer Studie zu den Diffusionseigenschaften der Proben werden daran anschließend an vier Proben Kaliumionenbestrahlungen bei gleichen Bedingungen durchgeführt. Das eingeschriebene Tiefenprofil wird mittels ToF-SIMS-Analyse sichtbar gemacht. Im Anschluss werden die Proben bei vier verschiedenen Temperaturen künstlich gealtert, um chemische Diffusion hervorzurufen. Eine daran anschließende erneute ToF-SIMS-Analyse hält die Veränderungen der Profile fest.

In einem weiteren Projekt kommt der Prototyp eines der neuentwickelten Probenhalter für eine kombinierte Bestrahlung von drei verschiedenen Proben mit Elektronen und Kaliumionen zum Einsatz. Die intrinsischen Veränderungen des Probenmaterials werden wieder mittels ToF-SIMS-Messungen im Anschluss an die Bestrahlungen sichtbar gemacht.

Die hierbei untersuchten Proben sind ein Borosilikatglas sowie je ein Lithium-Vanadium- und Natrium-Calcium-Phosphatglas der Zusammensetzung $x = 40\ \text{mol-\%}$.

Die erhaltenen ToF-SIMS-Profile deuten auf zwei verschiedene Transportprozesse im Borosilikat- und Lithium-Vanadium-Phosphatglas hin. Im Calciumphosphatglas sind keine Veränderungen des Probenmaterials beobachtbar.

Ein letztes im Rahmen dieser Arbeit durchgeführtes Projekt beschäftigt sich mit der Veränderung der Sputterrate des ToF-SIMS.

Abstract

The scope of this work is the development and characterization of a low-energy electron gun as implementation for the high-vacuum BIIT-technique (short for: *bombardment induced ion transport*. New deontation is *charge attachment induced ion transport*, short: CAIT).^[1-11] With the new gun the ion dynamics and redox processes in solid electrolytes such as sodium containing calcium phosphate glasses, lithium containing vanadophosphate glasses and sodium and potassium containing borosilicate glasses are examined. The results of the processes inside the sample are investigated by means of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (short: ToF-SIMS).

The first part of this work includes the construction and optimization of the low-energy electron gun. The electron optics were based on the concept by ERDMAN and ZIPF.^[12] A hairpin filament is installed as emitter. The main challenge is to construct an optics that is capable of accelerating and guiding the electrons towards the surface of the sample without inducing any damage to it. This soft-landing of the electrons on the specimen's surface is accomplished by using a steel mask which is in touch with the sample and charged to the potential of the incoming electrons.

Thus, in the region where the mask is open the electrons homogeneously charge up the surface of the specimen. This in turn leads to a potential and charge gradient inside the sample material and transport processes are induced. In this way, two different modes of operation are possible.

Conductivity measurements are realized by contacting the sample at the backside i.e. the side which is not irradiated by the beam and measuring the current flow through the material while varying the acceleration voltage of the electrons.

Constant voltage measurements are used to imprint concentration-depth profiles into the sample material in order to gain information about the diffusion and electro-diffusion processes and the charge carriers involved in the transport. These profiles are accessible by means of ToF-SIMS.^[1,6,7,10,11]

Abstract

Further setup development is concerned with the design of two new sample holders. The challenge in the case of the first new design is that the sample mount shall combine the tasks of sample heating and measuring the backside current with the ability of rotating the mounting along the z-axis such that subsequent irradiation of the specimen is possible without venting the vacuum chamber.

For the second new design simultaneous irradiation of the specimen's front- and backside is desired. Therefore, heating as well as the measurement of the backside current are relinquished and the fixation of the sample is realized by two identical steel masks between which the specimen is pressed.

In order to verify the measurement principle, sodium and potassium containing borosilicate glasses are investigated. These glasses are chosen because reference measurements with cation beams have been carried out earlier.^[13] The comparison between cation and electron irradiation shows almost perfect agreement in the values for absolute conductivity and activation energy.^[15]

Subsequently to the proof of principle, samples of the borosilicate glass with differing backside electrode materials are analyzed. The aim of this analysis is to explore the influence of the electrode material on the transport processes inside the glass. The materials chosen are gold, platinum, chromium and copper. It is revealed that on a short time scale i.e. on a time scale on which a small amount of charge ($Q < 2.5 \text{ mC}$) is transported through the sample the chemical identity of the backside electrode does not have a significant influence on the transport behavior.^[15,16] On the longer time scale however, copper ions become mobile and begin to move from the electrode into the sample. This behavior is exclusively observed with the copper electrode.^[16]

For further information on the processes leading to the mobilization of the copper electrode material, conductivity measurements as well as constant voltage measurements are carried out with copper electrodes of varying thicknesses. The electrode thickness is linked the way the electrode is attached to the sample.

Thus, the electrodes are sputtered on to the specimen for thicknesses of 100 nm and 500 nm, mechanically pressed to the sample in the case of a 500 nm thin foil and a 0.05 mm thin copper sheet and glued to the glass in the case of a 2 mm thick copper plate. A significant influence of the thickness as well as the way of attaching the electrode to the glass is distinguishable.

In another series of measurements, electro-thermal poling ^[17–19] is performed by means of electron irradiation of a sample covered with metal electrodes at the front- and the backside. The metals are chosen as in the former case, gold, platinum, chromium and copper. The results show that poling can be performed by applying the voltages by beam irradiation which might be of advantage for very thin or brittle samples.

A different project in this thesis is concerned with the investigation of the lithium vanadophosphate glass system with the general composition $x \text{Li}_2\text{O} (55-x) \text{V}_2\text{O}_5 45 \text{P}_2\text{O}_5$. Glasses of the molar fractions $x = 0, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 55$ are synthesized and subsequently studied by combined electron irradiation and ToF-SIMS. Furthermore, the glass systems transition and melt temperature are determined. Several examinations of similar glass systems pointed at a mixed ionic and electronic conductivity in this sort of sample, but an exact distinction between the two mechanisms could not be made so far.^[20–27] By systematic electron irradiation experiments of the specimen, it is possible to identify the transport mechanisms and to distinguish between them. Additionally, detailed information on the redox processes at the interphases of the sample is gained by electron beam irradiation and subsequent ToF-SIMS analysis. This includes the interphases at the front- as well as at the backside.

Sodium containing calciumphosphate glasses are used as biomedical tissue for enhanced prosthesis adaption.^[28–32] In order to reveal the underlying physico-chemical processes for enhanced bone and tissue growth, several glass samples of the composition $25 \text{Na}_2\text{O} 30 \text{CaO} 45 \text{P}_2\text{O}_5$ were synthesized.

In another project the second newly constructed sample holder for combined irradiation of three samples with electrons and potassium ions is used. The imprinted concentration-depth profiles are revealed by means of ToF-SIMS.

Abstract

The samples investigated are a borosilicate glass, a $40 \text{ Li}_2\text{O} \ 15 \text{ V}_2\text{O}_5 \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ glass as well as a $15 \text{ Na}_2\text{O} \ 40 \text{ CaO} \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ glass. Interestingly, only the first two specimens react to the irradiation. The $40 \text{ Li}_2\text{O} \ 15 \text{ V}_2\text{O}_5 \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ glass shows an intensive green precipitation in the area irradiated by the electron beam. The ToF-SIMS profiles of the vanadophosphate and the borosilicate specimen reveal enrichment and depletion zones at both sides of the sample. These observations point to two different transport mechanisms inside the material. $15 \text{ Na}_2\text{O} \ 40 \text{ CaO} \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ does not show any modification of the sample material.

The last project of this work is concerned with the variation of the ToF-SIMS sputter depth as function of the material examined.

Wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten

Name	Anneli Hein
Geburtsdatum und -ort	09.02.1991, Wuppertal

Schule und Studium

Seit 2014	Promotion in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie der Phillips-Universität Marburg, Professor Dr. Karl-Michael Weitzel
12.12.2014	Erste Staatsprüfung (Datum der Zeugnisübergabe), Staatsexamen für das Lehramt Sekundarstufe II in Mathematik und Chemie, Englisch für Sekundarstufe I, Abschlussnote gut (2,0) Staatsexamensarbeit in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie (Professor Dr. Karl-Michael Weitzel) der Phillips-Universität Marburg, Thema: „Ionenübergänge durch natriumleitende Calciumphosphatgläser“; Abschlussnote sehr gut (1,3)
2009 – 2014	Studium der Chemie und Mathematik (Lehramt Sekundarstufe II) an der Phillips-Universität Marburg Studium der englischen Sprache (Lehramt Sekundarstufe II, Drittfach) an der Phillips-Universität Marburg
26.06.2009	Allgemeine Hochschulreife, Abitur, Leistungskurse Mathematik und Chemie, Notendurchschnitt sehr gut (1,5)

Wissenschaftliche Tätigkeiten und Fortbildungen

Seit 2014	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie, Professor Dr. Karl-Michael Weitzel Verantwortungsbereiche: Wartung und Instandhaltung des Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers, Entwicklung einer Apparatur für die Bearbeitung von Oberflächen mit niederenergetischen Elektronen, Erstellen von Konzentrations-Tiefenprofilen und deren numerische Simulation
2017	Schulung zur NMR-Nutzerin an der Philipps-Universität Marburg
2015	Fortbildung bei der Fa. IonToF GmbH, Münster: „Depth Profiling and 3D Imaging“

Stipendien und Auszeichnungen

- 2017 Reisestipendium des Fonds der Chemischen Industrie
- 2016 und 2017 Wilhelm und Else Heraeus Stiftung – Reisestipendium, Auszeichnung zur Nachwuchspysikerin

Publikationen

- [3] A. Hein, Martin Schäfer und Karl-Michael Weitzel, *Electron Attachment Induced Ion Transport – part II: The Evolution of Blocking of Charge Transport*. Eingereicht bei: Solid State Ionics (2018).
- [2] A. Hein, Martin Schäfer und Karl-Michael Weitzel, *Electron Attachment Induced Ion Transport – part I: Conductivities and Activation Energies*. Eingereicht bei: Solid State Ionics, (2018).
- [1] A. Hein, Johannes Martin, Martin Schäfer, and Karl-Michael Weitzel, *Electro-diffusion versus Chemical Diffusion in Alkali Calcium Phosphate Glasses: Implication of Structural Changes*. J. Phys. Chem. C, 2017, 121 (6), pp 3203–3211. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11113

Vorträge

- [7] A. Hein, *Electro-diffusion versus chemical diffusion in alkali calcium phosphate glasses – implication of structural changes*, 21. Internat. Conf. on Solid State Ionics, 18.-23. Juni 2017, Padova, Italy.
- [6] A. Hein, *Electro-diffusion versus chemical diffusion in alkali calcium phosphate glasses – implication of structural changes*, DPG-Frühjahrstagung, 19.- 24. März 2017, Dresden, Deutschland.
- [5] A. Hein, *Electro-diffusion versus chemical diffusion in alkali calcium phosphate glasses – implication of structural changes*, 116. Generalversammlung der Deutschen Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, 25.-27. Mai 2017, Kaiserslautern, Deutschland.
- [4] A. Hein, *Electro-diffusion versus chemical diffusion in alkali calcium phosphate glasses – implication of structural changes*, Postervortrag, SIMS Europe, 18.-20. Sept. 2016, Münster, Deutschland.
- [3] A. Hein, *Electron bombardment induced cation transport in an ion conducting glass*, 115. Generalversammlung der Deutschen Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, 05 - 07 Mai 2016, Rostock, Deutschland.
- [2] A. Hein, *Electron bombardment induced cation transport in an ion conducting glass*, 80. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung, 6.-11. März 2016, Regensburg, Deutschland.
- [1] A. Hein, *Bombardment Induced Ion Transport (BIIT) – Method and Application*, 113. Generalversammlung der Deutschen Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, 29.- 31. Mai 2014, Hamburg, Deutschland.

Abkürzungsverzeichnis

BIIT	Bombardement induzierter Ionentransport
CAIT	<i>Charge attachment induced ion transport</i> (englisch für: Ladungsanlagerungs-induzierter Ionentransport)
ToF-SIMS	<i>Time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i> (englisch für: Flugzeitsekundärionen-Massenspektrometrie)
(N)BO	<i>(Non-) Bridging oxygen</i> (englisch für: (nicht-) verbrückende Sauerstoffatome)
MAE	<i>Mixed alkali effect</i> (englisch für: Mischalkaliefekt)
MME	<i>Mixed modifier effect</i> (englisch für Mischalkaliefekt bei Netzwerkwandlern)
MGFE	<i>Mixed glass former effect</i> (englisch für Mischalkaliefekt bei Netzerkbildnern)
MAEE	<i>Mixed alkaline earth effect</i> (englisch für Mischalkaliefekt in Erdalkaligläsern)
IR	Infrarot
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (englisch für Kernspinresonanz)
$x \text{ Y}_2\text{O} (55-x) \text{ CaO} 45 \text{ P}_2\text{O}_5$	Allgemeine Zusammensetzung der Alkali-Calcium-Phosphatgläser
Y	Alkalimetall (hier: Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium)
$x \text{ Li}_2\text{O}(55-x) \text{ V}_2\text{O}_5 45 \text{ P}_2\text{O}_5$	Allgemeine Zusammensetzung der Lithium-Vanadium-Phosphatgläser
MAS NMR	<i>magic angle spinning</i> NMR (englisch für: Kernspinresonanz-Spektroskopie mit Rotation um den magischen Winkel)
DSM	<i>dynamic structure model</i>
SEI	<i>solid-electrolyte interphase</i> (englisch für die Grenzschicht zwischen Festkörper und dem Elektrolyten)
IF	Grenzfläche (englisch: <i>interface</i>)
IP	Interphase (englisch: <i>interphase</i>)
DSC	<i>dynamic scanning calorimetry</i> (englisch für: dynamische Differenzkalorimetrie)

Abkürzungsverzeichnis

XRD	<i>X-ray diffraction</i> (englisch für: Röntgendiffraktometrie)
M ⁺	Alkali-Ionenspezies, mit der bestrahlt wird (hier: Kalium-, Rubidium- oder Cäsium-Ionen)
LTB / LT	<i>long term bombardment</i> (englisch für: Langzeitbestrahlung)
CVA	<i>constant voltage attachment</i> (englisch für: Bestrahlung bei konstanter Quellspannung)
MAISi ₂ O ₆	Alkali-Alumosilikate mit M als Alkalimetall
APT	<i>Atom probe tomography</i> (englisch für: Atomsondentomographie)
FD-MS	<i>Field desorption mass spectrometry</i> (englisch für: Felddesorptions-Massenspektrometrie)
AES	AUGER-Elektronen Spektroskopie
EDR	<i>Extended dynamic range</i> (englisch für: Erweiterte dynamische Reichweite)
FIB (-TEM)	<i>Focusd ion beam</i> (englisch für: fokussierter Ionenstrahl) (<i>transmission electron microscopy</i> (englisch für: Transmissionselektronenmikroskopie))
GSC	<i>Gas cluster source</i> (englisch für: Gas-Clusterionen-Quelle)
VCU	<i>Vacuum control unit</i> (englisch für: Vakuumkontrolleinheit)
PI	Primärionen
SI	Sekundärionen
TDC	<i>Time-to-digital converter</i> (englisch für: Digitalumwandler)
MCP	<i>Multichannelplate</i> (englisch für: Mikrokanalplatte)
LMIG	<i>Liquid metal ion gun</i> (englisch für: Flüssigmetallionen-Kanone)
EI	<i>Electron impact ionization</i> (englisch für: Elektronenstoß-Ionisation)
ESI	Electrospray-Ionisation
BU	<i>Bunched</i> (englisch für: gebündelt)
HCBU	<i>High current bunched</i> (englisch für: gebündelt mit großer Stromstärke)
BA	<i>Burst-alignment</i> (englisch für: Ausrichtung des Strahls durch Aufweitung)
coll	<i>Collimated</i> (englisch für: Bündelung)

CBA	<i>Collimated burst alignment</i> (englisch für: Ausrichtung des Strahls mit einer Bündelung und anschließenden Aufweitung des Strahls)
DSC	<i>Dual sputter column</i> (englisch für: duale Sputterkanone)
X_n^q	Clusterionen mit n Atomen und der Ladung q
OLED	Organische Leuchtdiode
MD	Molekulardynamik
LVDT	Linear-variabler differentieller Transformer
AD	Analog-digital
ASH	<i>Average sample height</i> (englisch für: durchschnittliche Probenhöhe)
Ca_xY / Ca_xY_{55-x}	Kurzform für die allgemeine Zusammensetzung der Alkali-Calcium-Phosphatgläser
GF	Gussform
D263T_Me	Kurzform für ein D263T-Glas mit Metallrückseite (hier: Me = Gold (Au), Platin (Pt), Kupfer (Cu), Chrom (Cr))
Me_D263T_Me	Kurzform für ein D263T-Glas mit Metallvorder- und -rückseite (hier Me = Gold (Au), Platin (Pt), Kupfer (Cu), Chrom (Cr))
IU	Kurzform für die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien
$Li_xV_{55-x}P_{45}$	Kurzform für die allgemeine Zusammensetzung der Lithium-Vanadium-Phosphatgläser
CAD	<i>Computer aided design</i> (englisch für: rechnerunterstütztes Konstruieren)
BL	<i>Blocking layer</i> (englisch für: blockierende Zone)
HL	Halbleiter
TIV	Transimpedanz-Verstärker
PEEK	Polyethyetherketon
Z_1	Zone 1 zum Zeitpunkt t_1
Z_2	Zone 2 zum Zeitpunkt t_2
V^{n+}	Vanadiumionen verschiedener Ladungen n
PO_x ($x = 0, \dots, 4$)	Bezeichnung der möglichen Phosphor- ($x = 0$) und Phosphatfragmente ($x = 1, \dots, 4$)

Abkürzungsverzeichnis

ED	Elektrodiffusion
CD	Chemische Diffusion
JM	Johannes MARTIN
DB	David BUDINA
JZ	Julia ZAKEL
PM	Pramod MENEZES
AH	Anneli HEIN
PMO	Praseodym-Manganoxid
EN	Elektronegativität
SR	Sputterrate
V2	Spannungsversorgung in Punkt 2
V3	Spannungsversorgung in Punkt 3

Naturkonstanten, physikalische Größen und Formelzeichen

Emission von Ionen und Elektronen

J_{RD}	Ionenstromfluss nach RICHARDSON-DUSHMAN [A/m^2]
A_R	Materialspezifische RICHARDSON-Konstante [$A/m^2 \cdot K^2$]
T	Temperatur [K]
φ	Austrittsarbeit [eV]
k_B	Boltzmann-Konstante [$8.6173303 \times 10^{-5} K/eV$]
J_{CL}	Ionenstromfluss nach CHILD-LANGMUIR [A/m^2]
κ	Materialkonstante [<i>a. u.</i>]
d_{E-AL}	Abstand zwischen Emitter (E) und Abziehlinse (AL) [m]
$m_{particle}$	Masse des betrachteten Teilchens [kg]
U_{source}	Repellerspannung (auch Quellpotential, Quellspannung, englisch: <i>source potential</i>) [V]
J_S	Ionenstromfluss nach SCHOTTKY [A/m^2]
J_0	Ionenstromdichte, die nach RICHARDSON-DUSHMAN erwartet wird [A/m^2]
T_S	SCHOTTKY-Temperatur [K]
e	Elementarladung [$1.602176 \cdot 10^{-19} C$]
E	Elektrische Feldstärke [V/m]
J_{FN}	Ionenstromfluss nach FOWLER-NORDHEIM [A/m^2]
C	Änderung der potentiellen Energie der Elektronen einer Oberfläche [J]
α	materialspezifische Konstante [<i>a. u.</i>]

BIIT - Grundlagen

I_{blind}	Der aus dem Emitter austretende Ionenstrom (englisch: <i>blind current</i>) [nA]
I_{back}	Der an der Rückseite der Probe abgegriffene Rückseitenstrom (englisch: <i>backside current</i>) [nA]
T_{PH}	Eingestellte Temperatur [$^{\circ}C$]
T_{eBIIT}	Reale Temperatur für die Bestrahlung mit Elektronen [$^{\circ}C$]

Naturkonstanten, physikalische Größen und Formelzeichen

T_{KBIIT}	Reale Temperatur für die Bestrahlung mit K^+ -Ionen [$^{\circ}\text{C}$]
I_{onlblind}	Der an der Apertur abgegriffene Ionenstrom [$n\text{A}$]
φ_{surf}	Oberflächenpotential (englisch: <i>surface potential</i>) der Probe [V]
R_{sample}	Widerstand der Probe [Ω]

BIIT - Grundlagen

d_{sample}	Dicke der Probe [mm]
A_{bomb}	Bestrahlte Probenfläche [cm^2]
σ_{spez}	Spezifische Leitfähigkeit, ohne die experimentspezifische Probengeometrie [S/cm]
I_{input}	Strom, der auf der Probenoberfläche ankommt (Eingangstrom, englisch: <i>input current</i>) [$n\text{A}$]
T_{G}	Transformationstemperatur des Glassystems [$^{\circ}\text{C}$]
T_{m}	Schmelztemperatur des Glassystems [$^{\circ}\text{C}$]
σ_{DC}	Gleichstrom-Leitfähigkeit [S]
R_{spez}	spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{m}$]
F	Feldstärke [V/m]
q, Z_{v}	Ladungszahl [<i>a. u.</i>]
$r = [\text{Li}_2\text{O}]/([\text{V}_2\text{O}_5]+[\text{P}_2\text{O}_5])$	$r = [\text{Li}_2\text{O}]/([\text{V}_2\text{O}_5]+[\text{P}_2\text{O}_5])$ [<i>ohne Einheit</i>]
E_{Act}	Aktivierungsenergie [eV]
E_{F}	Fermi-Energie [eV]
d_{col}	Entfernung vom Detektor [mm]
$I_{\text{back,Offset}}$	Offset im Rückseitenstrom [$n\text{A}$]
Q_{ges}	Gesamtladung [C]
E_{D}	Durchbruchfeldstärke [V/mm]
U_0	Durchbruchsspannung [V]
G	Leitwert [S]

NERNST-PLANCK- und POISSON-Gleichung

\vec{J}_{v}	Ionenstromfluss nach NERNST-PLANCK [A/m^2]
D_{v}	Diffusionskoeffizient der transportierten Spezies v nach NERNST-PLANCK [m^2/s]

$\vec{\nabla}n_v$ Konzentrationsgradient, der durch die Anlagerung von Ladungsträgern an der Probenoberfläche ausgebildet wird [ohne Einheit]

$\vec{\nabla}\Phi$ Potentialgradient, der durch die Anlagerung von Ladungsträgern an der Probenoberfläche über dem Probenmaterial entsteht [ohne Einheit]

NERNST-PLANCK- und POISSON-Gleichung

ϵ_0 Permittivität des Vakuums [$8.854 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} / \text{V} \cdot \text{m}$]

$\epsilon(\vec{r})$ Ortsabhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\vec{r})$ [ohne Einheit]

$n_{v,bg}$ Native Konzentration der mobilen Ionenspezies im Bulk der Probe [cm^{-3}]

n_v Durch den Ionentransport veränderte Ionenkonzentration [cm^{-3}]

ToF-SIMS

t Flugzeit der Ionen [s]

L Länge des feldfreien Raums [cm]

U_{ac} Beschleunigungsspannung [V]

δt_D Zeitauflösung des Detektors [s]

Δm Änderung der Masse [amu]

ΔE Änderung der Energie [J]

δt_{PI} Länge des Primärionenpulses [ns]

Halbleiter

$n(e^-)$ Elektronen-Konzentration [cm^{-3}]

$n(D^+)$ Donatoren-Konzentration [cm^{-3}]

$n(\text{Si}^+)$ Konzentration an Silicium-Ionen [cm^{-3}]

$n_R(e^-)$ Elektronenkonzentration im Randbereich [cm^{-3}]

$n_H(e^-)$ Elektronenkonzentration im Halbleitermaterial [cm^{-3}]

V_D Diffusionsspannung [V]

i_D Stromstärke im Durchlassfall [nA]

λ Freie Weglänge der Elektronen [nm]

π Pi [3.141592, ohne Einheit]

$n(e^-)$ Elektronenkonzentration [cm^{-3}]

d Dicke der Randschicht [nm]

Redoxvorgänge an Grenzflächen

μ Chemisches Potential [eV]

μ° Chemisches Potential unter Standardbedingungen [eV]

R Universelle Gaskonstante [$8.314510 \frac{J}{K \cdot mol}$]

a_i Aktivitäten der Spezies i [*ohne Einheit*]

ΔE° Standard-Redoxpotential [V]

Q_{I-t} Über die Integration der I-t-Kennlinie berechnete eingetragene Ladungsmenge [C]

Normierung der Tiefenprofile

a Normierungsfaktor [*ohne Einheit*]

$I_{Na,bulk}$ Bulkintensität der Natriumionen [cts]

b Normierungsfaktor [*ohne Einheit*]

$I_{K,bulk}$ Bulkintensität der Kaliumionen [cts]

$n_{tot,0}$ Gesamt-Bulkkonzentration zu Beginn der Bestrahlung [cm^{-3}]

$\sum_v n_{v,0}$ Summe über die Konzentrationen der einzelnen Spezies v [cm^{-3}]

n_{Na} Bulkkonzentration der Natriumionen [$n_{Na} = 3.125 \cdot 10^{21} cm^{-3}$]

n_K Bulkkonzentration der Kaliumionen [$n_K = 2.217 \cdot 10^{21} cm^{-3}$]

$Q_{profile}$ Über die Integration des normierten Tiefenprofils erhaltene Ladungsmenge [C]

$A_{profile}$ Fläche des Tiefenprofils, die vom Signal der normierten Intensität begrenzt wird [$A_{profile} = \int I_i(l) dl$, in nm]

$I_i(l)$ Signalintensität des Ions i als Funktion der Tiefe l [cts]

n_i Konzentration der Ionenspezies i [cm^{-3}]

n_{sum} Summe der Konzentrationen der Natrium- und Kaliumionen [$n_{sum} = n_{Na} + n_K$, in cm^{-3}]

Eingetragene und bewegte Ladungsmengen

$Q_{\text{Na, Vorderseite}} (e^-)$	Über Natriumionen bewegte Ladungsmenge auf der Vorderseite der mit Elektronen bestrahlten Probe [C]
$Q_{\text{K, Vorderseite}} (e^-)$	Über Kaliumionen bewegte Ladungsmenge auf der Vorderseite der mit Elektronen bestrahlten Probe [C]
$Q_{\text{Na, Rückseite}} (e^-)$	Über Natriumionen bewegte Ladungsmenge auf der Rückseite der mit Elektronen bestrahlten Probe [C]
$Q_{\text{K, Rückseite}} (e^-)$	Über Kaliumionen bewegte Ladungsmenge auf der Rückseite der mit Elektronen bestrahlten Probe [C]
$Q_{\text{Na, Vorderseite}} (K^+)$	Über Natriumionen bewegte Ladungsmenge auf der Vorderseite der mit Kaliumionen bestrahlten Probe [C]
$Q_{\text{K, Vorderseite}} (K^+)$	Über Kaliumionen bewegte Ladungsmenge auf der Vorderseite der mit Kaliumionen bestrahlten Probe [C]
$Q_{\text{Na, Rückseite}} (K^+)$	Über Natriumionen bewegte Ladungsmenge auf der Rückseite der mit Kaliumionen bestrahlten Probe [C]

Eingetragene und bewegte Ladungsmengen

$Q_{\text{K, Rückseite}} (K^+)$	Über Kaliumionen bewegte Ladungsmenge auf der Rückseite der mit Kaliumionen bestrahlten Probe [C]
$Q_{\text{It}} (e^-)$	Über die Integration der Strom-Zeit.Kennlinie berechnete Ladungsmenge der mit Elektronen bestrahlten Probe [C]
$Q_{\text{It}} (K^+)$	Über die Integration der Strom-Zeit.Kennlinie berechnete Ladungsmenge der mit Kaliumionen bestrahlten Probe [C]

Leitfähigkeit im Bereich von Grenzflächen

Φ_d	Ortsabhängiges Potential [V]
t_1	Zeitpunkt 1 [s]
t_2	Zeitpunkt 2 [s]
$\sigma_{\text{spez}}(\text{Zone})$	Spezifische Leitfähigkeit der Zone [S/cm]
$\sigma_{\text{spez}}(M^+)$	Spezifische Leitfähigkeit der mobilen Kationen [S/cm]
$\sigma_{\text{spez}}(e^-)$	Spezifische Leitfähigkeit der Elektronen [S/cm]
$\sigma_{\text{spez}}(M_{\text{Elektrode}}^+)$	Spezifische Leitfähigkeit der Metallionen aus der Rückseitenelektrode [S/cm]

Strom-Zeit-Kennlinien und blockierende Zonen

$I(t)$	Zeitabhängiger Strom [nA]
I_0	Strom zu Beginn der Messung [nA]
I_2	Strom für $t \rightarrow \infty$, Maß für die Blockierungseigenschaften der Elektrode [nA]
τ	Abklingzeit [s]
$I(x)$	Fitfunktion des zeitabhängigen Stroms [nA]
I_1	Strom [$I_1 = I_0 - I_2$, in nA]
R_{BL}	Widerstand der blockierenden Zone [Ω]
R_0	Widerstand zum Zeitpunkt $t = 0$ [Ω]
R_{Bulk}	Widerstand des Bulks [Ω]
R_{IF}	Widerstand der Grenzfläche [Ω]
R_∞	Widerstand für den Grenzfall $t \rightarrow \infty$ [Ω]
I_∞	Strom für den Grenzfall $t \rightarrow \infty$ [nA]

Lithium-Vanadium-Phosphatgläser

β	DEBYE-Temperatur
α	materialabhängige Konstante
E_g	Aktivierungsenergie nach VARSHNI
$E_g(T = 0K)$	materialabhängige Konstante

Elektrodifffusion und chemische Diffusion

D_{ES}	Diffusionskoeffizient nach EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI [m^2/s]
$< x^2 >$	Quadrat der Diffusionslänge [nm^2]
t	Diffusionszeit [s]
$D_{CD}(x)$	Diffusionskoeffizient einer Spezies x für die chemische Diffusion [m^2/s]
$D_{ED}(x)$	Diffusionskoeffizient einer Spezies x für die Elektrodifffusion [m^2/s]
$scal(E)$	Skalierte Intensität des Elementions E [<i>ohne Einheit</i>]
$I(E)$	Intensität des Elementions E [cts]
$I_{max}(E)$	Wert für die maximale Intensität des Elementions E [cts]
D_{Arrh}	Diffusionskoeffizient nach der ARRHENIUS-Gleichung [m^2/s]

D_0	Materialabhängiger Vorfaktor [<i>a. u.</i>]
NF	Netzwerkfaktor [<i>ohne Einheit</i>]
r_{P^+}	Radius des Phosphor-Ions [<i>pm</i>]
r_{Y^+}	Radius des Alkali-Ions [<i>pm</i>]
f	Fremdionenfaktor [<i>ohne Einheit</i>]
r_{M^+}	Radius der bestrahlenden Ionenspezies [<i>pm</i>]

Diffusion an Metall-Metall-Übergängen

SR	Sputterrate [$SR = \frac{d}{t} \text{ in } \frac{nm}{sps}$]
d	Tiefe des Profils [<i>nm</i>]
t	Sputterzeit [<i>Sputtersekunden (kurz: sps)</i>]
D_{Me^+}	Diffusionskoeffizient eines Metallions (hier: Me = Au, Pt, Cr, Cu) [m^2/s]

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Kurzzusammenfassung.....	iii
Abstract.....	vii
Wissenschaftlicher Werdegang	xi
Abkürzungsverzeichnis.....	xiii
Naturkonstanten, physikalische Größen und Formelzeichen	xvii
Inhaltsverzeichnis.....	xxiv
1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	8
2.1 Gläser.....	8
Struktur und Eigenschaften	8
Thermodynamik	12
Invertgläser und Entglasung	14
Leitfähigkeit.....	15
Mischeffekte	15
Silikat-basierte Gläser	18
Boro-Silikatgläser.....	19
Phosphat-basierte Gläser.....	20
2.2 Silicium	25
2.3 Ladungsträgertransport in Festkörpern.....	27
Ionen transport.....	27
Elektronentransport	29
2.4 Grenzflächenprozesse	30
HELMHOLTZ-Doppelschicht:	30
Gouy-Chapman-Stern-Modell	31
Induzierte Grenzflächenprozesse durch Elektropoling.....	31
Kapazitätsverluste an Grenzflächen	32
2.5 Thermionische Emission.....	34
Emission von Elektronen.....	34
Emission von Ionen	36
3. Experimentelle Methoden	37

3.1	Bombardement induzierter Ionentransport (BIIT)	37
	Messprinzip	37
	Messmodi	39
	Kationen-BIIT (M^+ BIIT)	41
	Elektronen-Bombardement (e^- BIIT)	42
	Kombiniertes Elektronen- und Ionen-BIIT (M^+ - und e^- -BIIT)	44
	Numerische Simulationen	47
3.2	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)	49
	Aufbau	51
	Messprinzip	53
	Messmodi und experimentelle Bedingungen	55
	Primärionenquelle – Analysekanone	58
	Primärionenquelle – Sputterkanone	62
	Ladungskompensation – Flood Gun	64
	Probenhalter	65
	Analysator	66
	Limitierungen	67
	Normierung	72
3.3	Oberflächen-Profilometrie	72
3.4	Sputter Coater	73
3.5	Dynamische Differenzkalorimetrie	73
3.6	Probenpräparation	74
4.	Überblick über Messungen und Messparameter	77
5.	Ergebnisse und Diskussion	84
5.1	Implementierung einer Elektronenkanone	84
	Leitfähigkeitsmessungen mittels e^- -BIIT – <i>proof of principle</i>	84
5.2	Untersuchungen der Rückseitenelektrode mittels e^- -BIIT	89
	Anteile des Rückseitenelektrodenmetalls am Transportprozess	105
	Untersuchungen am System Me-D263T-Me	147
5.3	Untersuchungen an Lithium-Vanadium-Phosphat-Gläsern	157
	Leitfähigkeitsmessungen am System $Li_xV_{55-x}P_{45}$	159
	Langzeitbestrahlungen am System $Li_xV_{55-x}P_{45}$	172
5.4	Elektro-Diffusions-Profile in Alkali-Calciumphosphat-Gläsern	211
	Strukturveränderung durch (elektro-) diffusiven Ionenaustausch ^[272]	211

Weiterführende Studien zur Staatsexamensarbeit	221
Studie zur Temperaturabhängigkeit von Elektrodiffusion (ED) und chemischer Diffusion (CD) am Beispiel der Ca ₃₀ Na-Gläser.....	235
Systematisierung bisheriger Messungen.....	252
5.5 Elektrodenlose Erzeugung von Diffusionsprofilen.....	298
5.6 Untersuchung von Grenzflächenübergängen mit ToF-SIMS.....	306
6. Zusammenfassung und Ausblick	318
Anhang.....	323
A.....	323
B.	325
C.....	329
D.....	341
E.	350
F.....	351
Literaturverzeichnis	354

1. Einleitung und Zielsetzung

„Hambacher Forst: Zehntausende demonstrieren gegen Braunkohleabbau“ (*Zeit-online*^[33]). „Trump macht Ernst: So sehen die neuen US-Sanktionen gegen Iran aus“ (*Spiegel-online*^[34]). „Aus für Milliardenprojekt?: Frankreich stellt sich bei deutsch-russischer Pipeline quer“ (*Zeit-online*^[35]). „Deutschland rutscht im Klimaschutz-Index weiter ab“ (*Zeit-online*^[36]).

Die Nachrichten und Medienberichte sind voll mit Diskussionen und Informationen rund um das Thema Energie. ^[33–44] Wer Energie hat, kann produzieren. Wer produziert, kann exportieren. Wer exportiert, hat Macht. Seit der Zeit der industriellen Revolution verlangen die sich stetig weiter entwickelnden Technologien nach immer mehr Energie. Und der Wettkampf um die besten Ressourcen bestimmt die Weltpolitik.

Energie ist uns dabei in Form verschiedener Energieträger zugänglich: Fossile Brennstoffe, die als Kohle, Erdöl oder Erdgas vorliegen, Kernenergie sowie die Gruppe der erneuerbaren Energien. Zu letzteren zählen Wind-, Wasser- und Solarenergie sowie die Stromerzeugung auf der Basis von Biomasse.^[45–48]

Die fossilen Brennstoffe stehen dabei in der Kritik, bei der Stromerzeugung durch den Ausstoß von Treibhausgasen, insbesondere von CO₂, extrem umweltschädlich zu sein.^[49–53]

Die Energieversorgung durch Kernkraft birgt neben dem Problem der Entsorgung von radioaktivem Abfall die Gefahr von Reaktorunfällen.^[54–57]

Die ersten Proteste gegen „unsaubere“ Energieträger gehen in die 1970er Jahre zurück. Nach dem Schock, den die Ölknappheit durch das arabische Ölembargo 1973 in Deutschland ausgelöst hatte sowie dem mit dem Ölmangel verbundenen Dämpfer in der deutschen Konjunktur, begann die Bundesregierung über Alternativen für Rohöl als Hauptenergieträger zu diskutieren.^[58–61] Zeitgleich dazu entwickelte sich eine Bewegung, die sich für die Nutzung nachhaltiger, umweltschonender und nachwachsender Rohstoffe einsetzte.^[60]

Demonstrationen für die Nutzung erneuerbarer Energien, die Deutschland unabhängig von den Versorgern in Arabien und Russland machen,^[58–60] aber auch gegen die verstärkte Nutzung von Atomkraft^[61–63] begannen sich zu formieren - die Energiewende war geboren.

Einleitung und Zielsetzung

Mit dem Reaktorunglück in Fukushima 2011^[54,55,64,65] wurde die Energiewende zu einem der Hauptthemen des politischen und öffentlichen Interesses. Laut der offiziellen Internetseite der Bundesregierung ist es das Ziel der Energiewende, „das Zeitalter der erneuerbaren Energien so schnell wie möglich zu erreichen. Und gleichzeitig den Preis für Strom bezahlbar zu halten.“^[66]

Dabei soll die Energiewende nicht nur den Ausstieg aus der Kernkraft, sondern auch eine verbesserte Energieeffizienz bewirken. Vor allem in den Bereichen Wohnen und Mobilität stecke dafür viel Potential, so die Bundesregierung.^[66,67]

Ein Austausch der „dreckigen“ Energien durch die sauberen, nachhaltigen, erneuerbaren Energien bringt aber nicht nur Vorteile mit sich. Kosten, Verfügbarkeit, Speicherung und landesweite Verteilung stellt die Energieversorger immer wieder vor Probleme.^[45–48]

Die unbeständigere ‚Energiegewinnung‘¹ durch Wind-, Wasser- und Solarenergie führt dazu, dass verbesserte Speicher sowie ein gut ausgebautes Verteilnetzwerk benötigt werden, um die Energie aus Spitzenzeiten auch in weniger ertragreichen Zeiten nutzen zu können.^[45,66]

(Pump-)Speicherkraftwerke, in denen Wasserkraftturbinen zur Stromerzeugung genutzt werden, gelten derzeit als die effizienteste Möglichkeit, Energie zu speichern. Um eine rentable Speicherkraft erzielen zu können, muss der dafür benötigte Höhenunterschied zwischen Speichersee und Turbine allerdings mindestens 100 m betragen. Damit ist klar, dass diese Art der Energiespeicherung nicht überall realisierbar ist.^[45,68–73]

Photovoltaik-Anlagen ermöglichen es jedem Haushalt, die Energie des Sonnenlichtes zu nutzen, um die eigenen Stromkosten zu senken und „grünen“ Strom in das lokale Netz einzuspeisen. Ein großer Nachteil besteht hier allerdings wieder in den vergleichsweise hohen Anschaffungskosten.^[45,47,48]

Im Vergleich dazu produzieren Windkraftanlagen Strom zu sehr viel günstigeren Konditionen.^[45] Hier tritt allerdings das Problem der Stromspeicherung und möglichst verlustfreien Stromleitung durch das Land (von Nord nach Süd) auf.^[46,72,74,75]

¹ Energie kann nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik weder gewonnen noch vernichtet werden (Energieerhaltung). Mit dem umgangssprachlich genutzten Begriff der ‚Energiegewinnung‘ sind verschiedene, teils komplexe Prozesse zur Umwandlung verschiedener Energieformen in andere gemeint.

Die Frage nach geeigneten Speichermöglichkeiten für elektrische Energie stellt die Forschung vor große Herausforderungen. Bereits bestehende Energiespeicher wie Akkumulatoren und Batterien weisen bislang Probleme wie Entzündbarkeit, *memory*-Effekt oder Austreten des flüssigen Elektrolyten sowie Korrosion auf.^[76–81]

Ein erstes Ziel auf dem Weg zu Speichermedien der Zukunft besteht in der Optimierung der bislang verwendeten Speicher. Zur Optimierung ist es notwendig, die grundlegenden Prozesse und Reaktionen, die in Speichermedien ablaufen, zu verstehen und beeinflussen zu können.

In den letzten etwa 50 Jahren kristallisierte sich in der Batterieforschung die Idee heraus, dass der flüssige Elektrolyt für eine verbesserte Leistung der Speicherzelle durch einen Festkörperelektrolyten ersetzt werden könnte.^[77,81–83] In diesem Zusammenhang tritt unter anderem Glas als vielseitig genutzter Werkstoff auf den Plan.^[82–86]

Die Festkörperelektrolyten gelten vor allem als Hoffnungsträger für die Anwendung in Batterien in der Autoindustrie. Verschiedene Probleme, wie die Brennbarkeit, das Gewicht, die Produktionskosten sowie der unzureichende Ausbau der Lade-Infrastruktur in Deutschland beschäftigen die Autobauer und Wissenschaftler gleichermaßen.^[81,87–92]

Ein weiteres Kernproblem besteht darin, die Reichweiten für Elektroautos zu vergrößern, so dass elektrisch betriebene Fahrzeuge eine konkurrenzfähige Alternative zu Autos mit klassischen Verbrennungsmotoren darstellen können.^[81]

Der derzeitige Kompromiss besteht in der Verwendung von Hybridautos für längere Strecken sowie dem E-Auto mit niedriger Reichweite für den Stadverkehr.^[81] Ebenso hat in vielen Städten die Umrüstung des Nahverkehrs auf Elektrobusse und E-Taxen begonnen.^[93] Eine Revolution für den Güterverkehr könnte in der in Kalifornien und Schweden bereits getesteten Elektromobilität über Oberleitungen bestehen. 2019 soll auf der A5 zwischen Frankfurt und Darmstadt in Deutschland ausprobiert werden, ob die LKW in Zukunft auch elektrisch betrieben werden können.^[94–96]

Für die Speicherung und effiziente Nutzung von (erneuerbarer) Energie ist es notwendig, die als Speichermedium in Frage kommenden Materialien zu charakterisieren und zu optimieren.

Einleitung und Zielsetzung

Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit potentiell als Festkörper-Elektrolyt in Batterien einsetzbare Materialien untersucht. Dabei lag der Fokus darauf, ein möglichst vollständiges Bild über die Reaktionen an den Grenzflächen und den Transport im Bulk des Materials zu gewinnen.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung von Transportprozessen in ionisch und gemischt ionisch und elektronisch leitenden Glasmaterialien unter kombinierter Verwendung der Methode des Bombardement induzierten Ionentransports (englisch: *bombardment induced ion transport*, kurz: BIIT, neu: *charge attachment induced ion transport*, kurz CAIT) und der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (englisch: *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, kurz: ToF-SIMS).

Die Methode des BIIT beruht auf der injektionsfreien Anlagerung von geladenen Teilchen an der Oberfläche der zu untersuchenden Probe.

Die Anlagerung führt zu einer möglichst homogenen Aufladung der Probenoberfläche, wodurch sich im Probenmaterial ein Potential- und Konzentrationsgradient ausbildet, durch den Transportvorgänge in der Probe hervorgerufen werden. Eine Probe, die auf der Rückseite² mit einer (dünnen) Metallelektrode kontaktiert wird kann mit zwei verschiedenen Messmodi untersucht werden

Die Leitfähigkeit des Materials kann die Aufzeichnung des Stromflusses durch die Probe unter Variation der Beschleunigungsspannungen und Probertemperaturen ermittelt werden.

Messungen des Stromflusses bei konstanter Spannung und einer ausgewählten Probertemperatur hingegen werden dazu genutzt, Konzentrations-Tiefenprofile in die Probe einzuprägen. Diese können mit Hilfe von an die Bestrahlung anschließenden ToF-SIMS-Messungen zugänglich gemacht werden und liefern wertvolle Informationen über die (elektro-) diffusiven Prozesse sowie die an den Prozessen beteiligten Ladungsträgern.^[1,6,7,10,11]

² Rückseite bezeichnet in diesem Zusammenhang die Seite der Probe, die nicht vom ankommenden Strahl geladener Teilchen getroffen wird.

Zunächst wird als Erweiterung der Methode des BIIT eine Elektronenkanone entworfen und charakterisiert. Diese ermöglicht erstmals die Untersuchung von Proben mit negativen Teilchen. Weiterhin wird durch die Implementierung der Elektronenkanone die Vermessung von sehr leitfähigen Proben möglich, da die Elektronenemitter einen größeren Ionenstrom zur Verfügung stellen. Zudem werden zwei neue Probenhalter entwickelt. Ein Probenhalter, mit dem die Probe nacheinander von zwei unterschiedlichen Teilchenstrahlen bestrahlt werden kann, ohne die Vakuumkammer zu belüften und ein weiterer Probenhalter, mit dem die simultane Bestrahlung der Probe von Vorder- und Rückseite ermöglicht wird.

In einem Vergleichsexperiment an natrium- und kaliumhaltigen Borosilikatgläsern der Bezeichnung D263T© wird gezeigt, dass Leitfähigkeitsmessungen unter Elektronenbestrahlung Werte für die absolute Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie der Probe liefern, die in sehr guter Übereinstimmung mit den durch Kationenbestrahlung erhaltenen Werten sind.

Eine daran anknüpfende Messreihe am D263T-Glassystem untersucht den Einfluss der Beschaffenheit der Rückseitenelektrode auf das Transportverhalten der Probe. Dabei werden sowohl Leitfähigkeits- als auch Langzeitmessungen durchgeführt. Damit verbunden ist eine Untersuchung zur Abhängigkeit des Ionentransports im Glas bei Verwendung unterschiedlich dicker Rückseitenelektroden aus Kupfer.

Eine weitere Messreihe, die D263T als Probe verwendet, beschäftigt sich mit dem Verhalten des Ionentransports, wenn auf die Vorder- und Rückseite der Glasprobe eine Metallelektrode aufgebracht und die Probe von der Vorderseite mit Elektronen bestrahlt wird.

Die Charakterisierung von gemischt ionisch und elektronischem Transport wird im Anschluss daran am Glassystem der allgemeinen Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} (55-x) \text{ V}_2\text{O}_5 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 55 \text{ mol-}\%$) vorgenommen. Dabei wird gezeigt, wie zwischen elektronischer und ionischer Leitfähigkeit unterschieden werden kann und wie sich Leitfähigkeit und Ionentransport im Glas mit der Zusammensetzung ändern.

Einleitung und Zielsetzung

Eine weitere Messreihe hat zum Ziel die Temperaturabhängigkeit des Kaliumdiffusionskoeffizienten in natriumhaltigem Calcium-Phosphatglas der Zusammensetzung $25 \text{ Na}_2\text{O} \ 30 \text{ CaO} \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ zu untersuchen.

Dafür werden zunächst Kalium-Elektrodiffusionsprofile in den Gläsern erzeugt und mittels ToF-SIMS visualisiert. Anschließend werden die Proben bei unterschiedlich hohen Temperaturen gelagert, um chemische Diffusion im Glas hervorzurufen. Die resultierenden Tiefenprofile werden wieder mittels ToF-SIMS aufgenommen und mit den Elektrodiffusionsprofilen verglichen.

Im Anschluss daran wird eine Systematisierung der bisher in der AG WEITZEL durchgeführten Langzeitbestrahlungen am Alkali-Calcium-Phosphatglassystem der allgemeinen Zusammensetzung $x \text{ Y}_2\text{O} \ (55-x) \text{ CaO} \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ ($\text{Y} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $x = 20, 30, 40 \text{ mol-\%}$) vorgenommen. Dabei wird herausgearbeitet, welche Merkmale in den Tiefenprofilen charakteristisch für bestimmte Zusammensetzungen sind und wie auf der Basis dieser Erkenntnisse die Ergebnisse künftiger Messungen vorhergesagt werden können.

In einem weiteren Projekt werden jeweils eine Probe des D263T-Glases, des Lithium-Vanadium-sowie des Natrium-Calcium-Phosphatglases mit der Zusammensetzung $x = 40 \text{ mol-\%}$ nacheinander einer simultanen Bestrahlung von Vorder- und Rückseite vorgenommen. Damit wird gezeigt, dass die Verwendung von Metallelektroden nicht zwangsläufig zur Erzeugung von Diffusionsprofilen notwendig ist.

Ein letztes Projekt dieser Arbeit untersucht die Änderung der Sputterraten des ToF-SIMS mit der Zusammensetzung der Probe. Dafür werden D263T-Gläser mit je zwei Metallen besputtert und die Änderung der Sputterraten an den Übergängen Metall-Metall und Metall-Glas untersucht.

Die Struktur dieser Arbeit ist folgendermaßen. In Kapitel 2 werden die benötigten theoretischen Grundlagen über die Struktur und Eigenschaften der untersuchten Materialien vorgestellt. Kapitel 3 liefert einen Einblick in die verwendeten Untersuchungsmethoden. Dabei sind die Kernmethoden BIIT und ToF-SIMS besonders ausführlich erklärt. In Kapitel 4 wird ein Überblick über die verwendeten Messparameter sowie die untersuchten Proben für jedes Projekt in chronologischer Reihenfolge gegeben. Kapitel 5 präsentiert und diskutiert die erhaltenen Ergebnisse, die in Kapitel 6 noch einmal zusammengefasst werden. Der Anhang bietet zusätzliche und vervollständigende Informationen zu den einzelnen Projekten ergänzend zu den Ausführungen in Kapitel 5.

2. Theoretische Grundlagen

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die beobachteten (Transport-) Phänomene der untersuchten Materialien zu verstehen und erklären zu können. Das dafür benötigte Hintergrundwissen und die verwendeten Konzepte werden im Folgenden erläutert.

2.1 Gläser

Glas ist ein sehr vielversprechender Werkstoff, das wussten bereits die alten Ägypter.^[97] Gläser finden Verwendung in Fenstern, Geschirr, Brillen, Bildschirmen, diversen Kunstgegenständen und vielen mehr. In den letzten 50 Jahren wurde die Bandbreite an Fähigkeiten von Glas stetig erweitert. Glasfaserkabel werden verlegt, um schnelles Internet für Haushalte sicherzustellen und auch in der Batterieforschung ist Glas ein erfolgsversprechender Kandidat, um den Flüssigelektrolyten abzulösen.

Struktur und Eigenschaften

Gläser gehören in der Menge der (anorganischen) Festkörper zu einer Gruppe, die in der Strukturbetrachtung eine gewisse Mittelstellung zwischen Metallen und Kristallen einnimmt. Ähnlich wie Kristalle bestehen auch Gläser aus Elementarbausteinen, die aus Kationen und Anionen aufgebaut sind. Allerdings ist die Struktur von Gläsern, im Gegensatz zu der streng geordneten und periodisch wiederkehrenden Gitterstruktur (Fernordnung) von kristallinen Substanzen, amorph und weist lediglich eine Nahordnung auf^[98,99]. Das bedeutet, dass die Bindungsstärken stark variieren: Die Bindungen innerhalb eines Elementarbausteins sind stark und geordnet, die Bindungen zwischen den Elementarbausteinen untereinander variieren in ihrer Stärke und Wertigkeit. Die Ausbildung bestimmter Elementarbausteine, sowie ihr Zusammenspiel werden maßgeblich durch die Zusammensetzung des jeweiligen Glases, sowie von dessen Synthese beeinflusst^{[98],[100]}.

Da die Eigenschaften eines Glases direkt von dessen Struktur beeinflusst werden, ist es notwendig, diese zu kennen, um das Verhalten des Glases beurteilen zu können. In der Literatur existieren eine Vielzahl an Theorien und Ansätzen zur Beschreibung und Kategorisierung der Glas-Struktur in Abhängigkeit von dessen Zusammensetzung.

Eine allumfassende Theorie, mit der das Zusammenspiel von Struktur und Eigenschaften aller Gläser mit einem Mal erklärt werden können, kann auf Grund der vielen Einflussfaktoren nicht formuliert werden. Dennoch ist es möglich, Trends zu definieren und von einem Glassystem auf andere Systeme zu übertragen. Die bisher am besten erforschten Glassysteme stammen aus der Familie der Silikatgläser, da SiO_2 in den meisten technischen und handelsüblichen Gläsern den Hauptbestandteil darstellt.^[97,98] Viele der im Folgenden verwendeten Beispiele gehen daher auf SiO_2 basierte Gläser zurück.

Die Elementarbausteine eines Glases nehmen je nach Anzahl an Kationen und umgebenden Anionen geometrische Formen von KA_3 (Dreieck), über KA_4 (Tetraeder) bis hin zu KA_6 (Oktaeder), KA_{10} (Würfel) und KA_{12} (Ikosaeder) an. Dabei ist der Tetraeder die Form, die am häufigsten vorzufinden ist.^[98] Welche Form begünstigt ist, hängt vom Radienverhältnis $r_{\text{Kation}} / r_{\text{Anion}}$ ab. Die Elementarbausteine können untereinander ecken-, kanten- oder flächenverknüpft sein. Die Art der Verknüpfung wird dabei stark von Coulomb-Wechselwirkungen beeinflusst und hängt weiterhin von den Wertigkeiten der verwendeten Elemente ab.^[98]

In seinem Artikel „The Atomic Arrangement in Glass“ von 1932 bemängelt ZACHARIASEN^[101,101,102] unter anderem, dass die zu seiner Zeit gängige Erklärung zur Struktur von Gläsern, die *Crystallite Theory*^[103–105], beobachtete Messungen und daraus resultierende Diskrepanzen nicht erklären kann. Gläser weisen in röntgenographischen Messungen ähnliche Muster auf, wie Kristalle der gleichen Zusammensetzung.^[106] Daher geht die *Crystallite Theory* von RANDALL et al. davon aus, dass Gläser aus teilkristallinen Bereichen bestehen müssen, die eine lineare Ausdehnung von 15 Angström und einen 6.6% größere Gitterkonstante aufweisen als entsprechende Kristalle. Laut ZACHARIASEN erklärt dieses Modell zwar die Diffraktionsmuster, führt aber in einem Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Dichten der Gläser zu Abweichungen. Für ZACHARIASEN besteht der entscheidende Unterschied zwischen Gläsern und Kristallen in der Ab- beziehungsweise Anwesenheit von Symmetrie und Periodizität. Im Gegensatz zu Kristallen bestehen Gläser aus einer unendlich großen Einheitszelle, die eine unendliche Zahl an Atomen enthält, welche auf Grund der fehlenden Periodizität niemals strukturell gleich sein können.^[101] Auf dieser Basis erklärt er das kontinuierliche Verhalten von Gläsern beim Schmelzprozess im Gegensatz zum abrupten Zusammenbruch eines Kristallgitters.

Theoretische Grundlagen

Auf Grund der vielen chemischen und physikalischen Gemeinsamkeiten zwischen Gläsern und Kristallen, geht er weiterhin davon aus, dass beide Materialklassen ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden und dass die interatomaren Kräfte und Wechselwirkungen in Gläsern die gleichen sind, wie in Kristallen.^[101]

Auf der Grundlage von Überlegungen von GOLDSCHMIDT^[107] entwickelte ZACHARIASEN ein Konzept zur Identifizierung von glasbildenden Oxiden, wenn das Glas eine vergleichbare potentielle Energie wie der analoge Kristall aufweisen soll. Dieses als *Netzwerkhypothese* bekannt gewordene Konzept legt vier Bedingungen fest, die die Oxide erfüllen müssen.^[101]

Die Koordinationszahl des Kations muss klein sein. Ein Sauerstoffion darf an nicht mehr als zwei Kationen gebunden sein. Die Sauerstoff-Polyeder dürfen nur gemeinsame Ecken, nicht gemeinsame Kanten oder Flächen haben. Zudem muss jeder Sauerstoff-Polyeder mindestens drei Ecken mit anderen Polyedern teilen.^[101]

ZACHARIASEN führt die Unterteilung der glasbildenden Substanzen noch weiter in *Netzwerkbildner* und *Netzwerkwanderer*. Der Übergang zwischen beiden Gruppen ist fließend und wiederum von der Zusammensetzung des Glases abhängig.^[101]

Netzwerkbildner sind maßgeblich an der Ausbildung des Netzwerks beteiligt. Ein Glas, das ausschließlich aus einem Netzwerkbildner besteht, weist eine vergleichsweise geordnete, dichte Struktur auf.^[98,99,101]

Netzwerkwanderer verändern das Netzwerk, indem sie zum Aufbrechen und Neuverknüpfen von Bindungen der Netzwerkbildner untereinander führen. Dies kann in einer starken Verzweigung, gleichermaßen aber auch in sehr weiten Hohlräumen im Netzwerk resultieren. ZACHARIASEN geht von einer zufälligen, statistischen Verteilung der Netzwerkwanderer in der Glasstruktur aus.^[98,102]

Während sich ZACHARIASEN als Kritiker der *Crystallite Theory* ausspricht, nimmt Leroy TILTON 1957 diese zur Grundlage, um sein *Vitronenmodell* (englisch: *Noncrystal Ionic Model*) zu entwickeln.^[108] Als Grundannahme postuliert er räumlich begrenzte Bereiche, in denen eine kristalline Ordnung besteht, ohne dass sich daraus ein makroskopischer Kristall bildet.

Ausgehend von fünfeckigen Ringen aus SiO_4 -Tetraedern bildet er als Elementarbaustein in seiner Überlegung das Vitron, ein „gespanntes Netzwerk-Cluster aus dodekaedrischen Käfigen“^[108]. Abgesehen von diesem Unterschied, übernimmt TILTON weitestgehend die Annahmen von ZACHARIASENS Netzwerkhypothese und nennt seine Überlegungen schlichtweg eine Erweiterung dieser Ideen. Die auf der Basis seiner Annahmen durchgeführten Berechnungen zu Dichten, interatomaren Abständen, Gasdiffusivitäten, anomalen thermischen Effekten und innerer Reibung bei niedrigen Temperaturen weisen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten auf.^[108]

Im Gegensatz zu den von ZACHARIASEN postulierten zwei Gruppen von Oxiden, von denen eine ein Glas bilden kann und die andere nicht, konnte 1969 von TURNBULL^[109] gezeigt werden, dass nahezu jede Verbindung als glasartig erhalten werden kann, wenn sie sich bis zu ihrem Schmelzpunkt nicht zersetzt und anschließend schnell genug abgekühlt wird.

2011 konnte von SITARZ et al. mit Hilfe von MIR-Spektroskopie an glasartigem SiO_2 eine „Mittelstrecken-Ordnung“ (englisch: *mid range order*) nachgewiesen werden.^[110] Die Messungen bestätigen die Möglichkeit des Vorhandenseins räumlich begrenzter kristalliner Bereiche in amorphen Festkörpern und stellen somit eine Verknüpfung der Überlegungen von ZACHARIASEN und RANDALL dar. Die wichtigsten Punkte aus SITARZ' Beobachtungen sind im Abschnitt über SiO_2 -Gläser aufgelistet.

LIEBAU^[111–113] und O'KEEFE^[114] entwickelten für das System der Silikatgläser die Q^i -Terminologie, anhand derer die Bindungsverhältnisse im Netzwerk erkennbar sind. Grundlage der Terminologie sind die SiO_4 -Tetraeder, die über kovalente Bindung der verbrückenden Sauerstoffe (englisch: *bridging oxygen*, kurz: BO) verschieden geladene Anionen bilden können. Das „i“ in der Terminologie gibt die Anzahl an verbrückenden Sauerstoffen an, wie in der folgenden Abbildung 2-1 schematisch gezeigt ist.

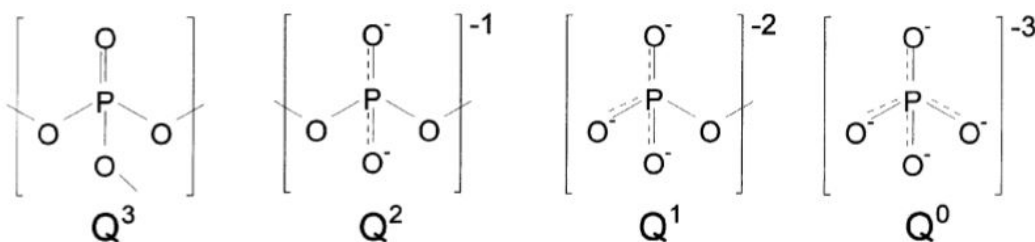


Abbildung 2-1: Q^i -Terminologie nach LIEBAU und O'KEEFE ^[115].

BROW und ALAM^[115,116] fassen in ihren Veröffentlichungen 2000 zusammen, dass nicht eine Theorie allein richtig ist, sondern dass sowohl die Theorie von ZACHARIASEN als auch die von RANDALL jeweils eine Sichtweise auf ein Problem beschreiben und daher zusammen genommen eine näherungsweise Beschreibung der Situation liefern, wie sie derzeit mit Methoden wie MAS-NMR oder MIR Spektroskopie nachgewiesen werden kann^[117]. Zu diesem Bild passen auch die Ergebnisse von FREUND et al. von 2016, die mittels STM atomar aufgelöste Bilder von zweidimensionalen SiO₂-Filmen aufnehmen konnten und dabei festgestellt haben, dass je nach Netzwerkwanter eine Ringgrößen-Verteilung besteht.^[118,119]

Ein Blick auf die aktuelle Forschung zeigt, dass Begriffe wie *amorphous metals* und *metallic glasses* immer wieder auftauchen, wodurch Fragen aufgeworfen werden, wie zum Beispiel, inwieweit der Begriff „amorph“ mit „feinporig“ gleichgesetzt werden kann und wo dabei die Grenzen liegen. Bedeutet „amorph“ besonders fein nanoporig? Besitzen amorphe Substanzen eine Zufallsverteilung von Nanoporen unterschiedlicher Durchmesser? Auf der DPG Frühjahrstagung 2017 in Dresden wurde deutlich, dass je nach Forschungsbereich die Forschungsrichtung an Glas grundlegend verschieden ist: So liegt in der Chemie bei Gläsern das Augenmerk auf der Struktur, den geometrischen Gesichtspunkten und den gerichteten Bindungen. In der Physik hingegen beschreibt ein metallisches Glas einen Elektronenleiter, das bedeutet, in der Physik liegt der Fokus auf den beweglichen Ladungsträgern.

In dieser Arbeit werden die Materialien unter beiden Gesichtspunkten betrachtet. Es wird sowohl versucht, zur Strukturaufklärung beizutragen, als auch, die Bewegung der mobilen Ladungsträger zu beschreiben.

Thermodynamik

Wie bereits angekündigt ist, wird die Struktur eines Glases neben den enthaltenen Ionen auch durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Dieser besteht zunächst darin, die Edukte des jeweiligen Glases aufzuschmelzen und anschließend zu gießen. Abhängig von der Transformationstemperatur T_G des Glassystems folgt anschließend das Entspannen des Glases bei erhöhter oder Raumtemperatur. Dabei ist T_G die charakteristische Größe, die entscheidend für die Gewinnung eines spannungsfreien, schneidbaren Glases ist. Da der Aggregatzustand von Glas den Zustand einer unterkühlten Schmelze annimmt, spielt in diesem Zusammenhang auch die Viskosität der Schmelze eine Rolle.

Weitere wichtige Größen stellen hierbei das Volumen, die Temperatur sowie die Entropie und die Dichte dar.^[98]

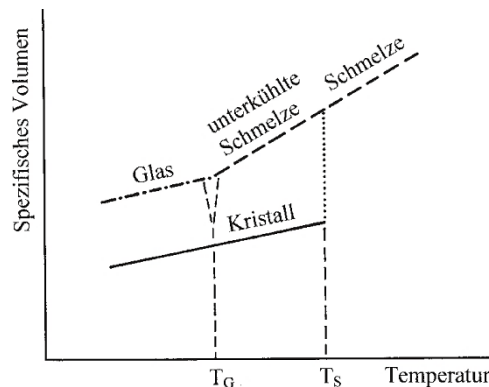


Abbildung 2-2: V-T-Diagramm für Gläser im Vergleich zu Kristallen.^[120,121]

In Abbildung 2-2 ist ein Volumen-Temperatur-Diagramm für den glasartigen Zustand im Vergleich zum kristallinen Zustand dargestellt. Die charakteristischen Punkte sind die Schmelztemperatur T_m , sowie die Transformationstemperatur T_G . Bei T_G liegt das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vor, somit stellt T_G den Übergang zwischen dem glasartigen Zustand und dem Zustand einer unterkühlten Schmelze dar.^[98,120,121]

Auf der Suche nach einer Erklärung dafür, warum der glasartige Zustand eingenommen wird, obwohl er nicht im thermodynamischen Gleichgewicht liegt, stellt sich die Frage, ob sich ein Gleichgewicht im Bereich um T_G einstellt. Die Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten über die Messung und Differentiation von $dV-dT$ -Kurven liefert die Erkenntnis, dass das Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten Ähnlichkeiten zu dem der Enthalpie aufweist.^[98] Das bedeutet, dass der glasartige Zustand ein ähnliches Enthalpie-Verhalten aufweist, wie es Umwandlungen zweiter Ordnung in Kristallen zeigen, mit dem Unterschied, dass Gläser keine Umwandlung eines Gleichgewichtszustandes in einen anderen aufweisen. Daher wird beim Übergang von der Glasschmelze zum makroskopisch festen Glas bevorzugt von „einfrieren“ gesprochen.^[98]

Im Vergleich mit der Kurve für den V-T-Verlauf einer kristallinen Substanz wird deutlich, dass das Schmelzen eines Glases kein sprunghafter Vorgang ist, sondern allmählich verläuft. Daher ist es angemessener für T_G einen Bereich anzugeben, als einen konkreten Wert. Das kontinuierliche Verhalten der Glasschmelze im Gegensatz zum diskreten Verhalten eines Kristalls deutet auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse im Glas hin, die dazu führen, dass einige Bindungen bei geringerer Energiezufuhr aufbrechen, als andere.

Unterschiedliche Bindungslängen deuten weiterhin auf eine nicht periodische Anordnung der Bausteine des Glases im Gegensatz zu einem Kristall hin, wodurch deutlich wird, dass der glasartige Zustand energiereicher ist, als der eines Kristalls.^[98]

Ob die Schmelze beim Abkühlen kristallisiert oder glasartig einfriert wird laut TAMMAN darüber entschieden, ob Keimbildung oder Kristallisation begünstigt werden.^[122] Den Ausführungen von WEYL zufolge neigen alle die Verbindungen, die eine hohe Polarisierbarkeit aufweisen dazu, in Schmelze Keime zu bilden.^[98,123] Durch das komplexe Zusammenspiel der thermodynamischen Größen bei der Glasherstellung ist es denkbar, dass bei der wiederholten Synthese eines Glassystems trotz gleicher Prozedur, leicht verschiedene Gläser resultieren.

Invertgläser und Entglasung

Üblicherweise geben die Netzbildner dem Glas den Zusammenhalt und die Stabilität, wohingegen Netzwerkmodifizierer die Struktur auflockern und für Fehlstellenbildung verantwortlich sind.^[97] Gläser aus der Gruppe der Invertgläser verhalten sich genau invers dazu. Hier geben die Netzwerkmodifizierer den Zusammenhalt.^[124] Ein Invertglas kann aus den gleichen Edukten wie ein normales Glas gewonnen werden, hierfür müssen lediglich die Massenanteile der einzelnen Edukte verändert werden; es muss anteilig mehr Netzwerkmodifizierer als Netzbildner im Ausgangsgemisch vorliegen. Dadurch wird die Wirkung der Netzwerkaufspaltung gering gegenüber dem die Struktur verfestigenden Einfluss der Metalleionen der Netzwerkmodifizierer. Als Folge müssen sich Eigenschaften des Glases drastisch im Vergleich zum normalen Glas verändern. Somit ist es möglich, durch die Änderung der anteiligen Zusammensetzung eines Glases direkten Einfluss auf dessen Eigenschaften zu nehmen.^[98] Dies findet unter anderem Anwendung in der Härtung von Glasoberflächen durch gezieltes Herbeiführen von Entglasung der obersten Schichten des Glases. Entglasung bedeutet in diesem Zusammenhang die beginnende Kristallisation des Glases.^[98] Konkret findet dabei der Austausch von Ionen aus den obersten Schichten des zu härtenden Glases (gegen größere Ionen) statt. Somit ist es möglich, Oberflächendefekte auszuheilen und die Festigkeit des Glases zu erhöhen.^[125,126] Laut OLCOTT ist dies nicht mechanisch induzierbar.^[127]

Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit eines Materials beschreibt dessen Fähigkeit, den elektrischen Strom über frei bewegliche Ladungsträger zu transportieren. Sie stellt den Kehrwert des spezifischen Widerstandes dar und lässt sich über Gleichung 2-1 berechnen.^[98,99]

$$\sigma_{\text{DC}} = \frac{1}{R_{\text{spez}}}$$

Gleichung 2-1: Elektrische Leitfähigkeit eines Materials.

Die Verfügbarkeit von mobilen Ladungsträgern ist dabei die Grundvoraussetzung für den Transport. Je nach Art der mobilen Ladungsträger wird zwischen elektronischer (Elektronen als mobile Spezies) und ionischer (Ionen als mobile Ladungsträger) Leitfähigkeit unterschieden. Gläser, die beide Arten an Ladungsträgern für die Transportprozesse im Material zur Verfügung haben, werden als gemischt leitend bezeichnet, wohingegen elektronisch leitende Gläser zu den Halbleitern zählen.^[98] Unter Halbleitern werden Verbindungen verstanden, deren elektronische Leitfähigkeit zwischen der von Leitern und der von elektronischen Isolatoren liegt. Ihre Leitfähigkeit liegt bei Raumtemperatur im Bereich von $10^4 \text{ S/cm} < \sigma < 10^{-12} \text{ S/cm}$, und steigt mit zunehmender Temperatur stark an.^[128] Im Gegensatz zur oben genannten Definition, ist diese Definition eines Halbleiters weiter gefasst und auch auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben anwendbar. Eigenschaften des Transports und Transportmodelle für die unterschiedlichen Materialklassen werden ausführlich in 2.3 beschrieben. Ob ein Glas rein ionisch, elektronisch oder gemischt leitend ist, hängt wiederum von der Zusammensetzung des jeweiligen Materials ab. Ebenso wie die Leitfähigkeit ist auch die dielektrische Leitfähigkeit (Permittivität), die die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder angibt, abhängig von der Zusammensetzung des betrachteten Materials.^[97,98]

Mischeffekte

Neben einer zusammensetzungsabhängigen Leitfähigkeit von Gläsern wird ein weit bekanntes Phänomen durch die abnorme (nichtlineare) Änderung einer oder mehrerer Eigenschaften eines Glases beim Austausch eines Alkaliions durch ein anderes beschrieben.

Dieses Phänomen wird als Mischalkaliefekt (englisch: *mixed alkali effect*, kurz: MAE) bezeichnet und wird erst ab einem Stoffmengenanteil von Alkaliionen von $n_{\text{Alkali}} > 10 \text{ mol-\%}$ beobachtet.^[99] Der MAE nimmt mit steigender Temperatur ab und ist dann besonders stark ausgeprägt, wenn im Glas zwei Alkaliionen sehr ähnliche Feldstärken aufweisen. Die Feldstärke ist definiert über Gleichung 2-2 und gibt die Stärke sowie die Richtung des elektrischen Feldes an.

$$E = \frac{F}{q}$$

Gleichung 2-2: Feldstärke von Alkaliionen in einem Glas.

Natrium und Kalium weisen sehr ähnliche Feldstärken auf, für die Kombination Natrium-Rubidium und Natrium-Cäsium nimmt der MAE ab. Bislang konnte der Effekt noch nicht abschließend erklärt werden, allerdings könnten Ionenaggregations- und Entmischungsprozesse für seine Entstehung verantwortlich sein, da die Keimbildung beim Abkühlen der Glasschmelze meist nur zur Ausbildung der Phase mit dem Kation der höchsten Feldstärke führt.^[99] Der Effekt der abnormen, nichtlinearen Änderung von verschiedenen physikalischen Eigenschaften eines Glases wurde auch für den Austausch von Netzwerkwandlern (englisch: *network modifier*, *mixed modifier effect*, kurz: MME) und Netzbildnern (englisch: *network former*, *mixed glass former effect*, kurz: MGFE), sowie in Erdalkaligläsern (englisch: *mixed alkaline earth effect*, kurz: MAEE) beobachtet.^[129–131] Daran ist zu erkennen, dass diese Effekte nicht durch die Besonderheit einer einzelnen Substanz, sondern durch das Zusammenwirken der Komponenten im Glas hervorgerufen werden.

CALAHOO und ZWANZIGER^[132] weisen in ihren Untersuchungen zum MAEE auf, wie deutlich der Zusammenhang zwischen den dynamischen Eigenschaften eines Glassystems und den durch Änderung der Netzwerkandler-Anteile im Glas hervorgerufenen strukturellen Änderungen ist. Beispielsweise ist eine Stauchung der SiO_4 -Tetraeder bei Erhöhung der MgO-Konzentration im Glas beobachtbar.^[132] Weiterhin treten verringerte Werte für die Aktivierungsenergien in Systemen mit kleinerer Konnektivität auf. Offensichtlich spielt die Konnektivität der Ionen eine zentrale Rolle, da sie je nach Aufgabe des Ions (Netzbildner versus Netzwerkandler) variiert und ihrerseits die Bindungslängen, Bindungsstärke, die Polaritäten und durch deren Zusammenspiel die Gesamtstruktur des Glases verändert.^[132]

Eine weitere wichtige, aber noch ungeklärte Rolle nimmt die Entstehung und Anwesenheit von ionischem Sauerstoff ein, der, nach aktuellen Theorien, aus der Umwandlung von NBOs in BOs und umgekehrt entsteht. Durch diese Umwandlung weitet sich in einem kleinen Radius um die betreffende Bindung das Netzwerk, wodurch es wiederum zu Bindungsumwandlungen kommen kann. Das Modell, das den Überlegungen zu den Mischeffekten meist zugrunde gelegt wird, ist das *dynamic structure model* von BUNDE, INGRAM und MAASS^[133], welches in 2.3 ausführlich beschrieben wird. Die Konnektivität steht weiterhin in Zusammenspiel mit mechanischen Einflussfaktoren, wie Dehnung, Deformation, plastischem Fluss, Scherfluss, Härte und Packung.

Demnach kann die Konnektivität auch als ausschlaggebender Faktor für die Leitfähigkeit eines Glases und dessen Anpassungsfähigkeit auf äußere Einflüsse gesehen werden.^[134–136]

Theoretischen Berechnungen zum Mischalkaliefekt zufolge, ist der Anstieg der Aktivierungsenergie für die Mobilität eines mobilen Ionentyps, wenn es sukzessive durch ein anderes ersetzt wird, ausschlaggebend für den Effekt. Dies hat seine Ursache in der Struktur des Glases, sowie einem Ungleichgewicht, da die Plätze (englisch: *sites*), die für das ersetzte Ion passend waren, nicht passend für das ersetzende Ion sind.^[136] Den Beobachtungen von MAASS et al. zufolge, sind Effekte in der Mobilität umso stärker ausgeprägt, je mehr sich die beiden Ionentypen unterscheiden.^[136] Hier wird das Zusammenspiel zwischen lokaler elastischer Belastung des Netzwerks und Energiebarrieren in der Potentiallandschaft des Glases deutlich. Dies führt dazu, dass sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Änderung im Diffusionskoeffizienten zu Beginn der Ersetzung am größten sind.

Durch die Beobachtung, dass die Aktivierungsenergie des weniger mobilen Ions kontinuierlich zunimmt, je verdünnter die Konzentrationsverhältnisse im Glas sind, wird die Abhängigkeit vom Verhältnis der Ionenradien im Glas deutlich. INGRAM et al. ergänzen die Ausführungen von MAASS et al., indem sie die Bedeutung des „best fit“ Prinzips der Ionenplätze im Glas betonen.^[137] Ihren Berechnungen liegt die Annahme zugrunde, dass es ein Aktivierungsvolumen V_A im Glas gibt, welches jedes beliebige ankommende Ion benötigt, um den verfügbaren Platz zu weiten, so dass es am besten hinein passt. Hierbei ist das Prinzip der Relaxation, welches in 2.3 genauer erklärt wird, der Ursprung von V_A .

Die Bewegung der Ionen führt zu Dysbalancen im Netzwerk und damit zu einer Fehlpaarungsenergie, so dass Ionen mit geringer Mobilität, die zusätzlich in geringer Konzentration vorliegen, nicht ausreichend an die Bewegung der mobilen Ionen koppeln können. Daher werden Änderungen in der Gesamtstruktur des Glases nur sehr langsam beobachtet.^[137]

Silikat-basierte Gläser

Die Gruppe der Silikatgläser ist die bisher am besten untersuchte Gruppe von Gläsern, da diese die ersten Gläser waren, die in industriellem Maßstab hergestellt wurden. Für ihre Herstellung wird lediglich Sand und Kalk benötigt. Nachweise der ältesten Gläser reichen zurück bis ins 14. Jahrhundert vor Christus. Aber auch natürlich vorkommende Gläser, wie Obsidian oder libysches Wüstenglas bestehen zu großen Anteilen aus Siliziumdioxid.^[97]

In Silikatgläsern stellt SiO_2 den Netzbildner dar. Das Si^{4+} -Ion ist das zentrale Ion, so dass SiO_4 -Tetraeder ausgebildet werden. Mit der Entwicklung der Glastechnik wurden die Herstellungsprozesse optimiert und die Zusammensetzungen derart variiert, dass Gläser für die verschiedensten Anwendungen erhalten werden können.

Je nachdem, welches Einsatzgebiet ein Silikatglas haben soll, werden unterschiedliche Netzbildner zugesetzt, um Eigenschaften, wie Härte, Brechungsindex und Farbe gezielt zu verändern.^[98,99]

2016 gelang es FREUND et al.^[118,119] an zweidimensionalen amorphen Silica-Filmen eine Ring-Verteilung nachzuweisen, die beweist, dass sich die SiO_4 -Baugruppen zu unterschiedlich großen Ringen mit fünf bis neun beteiligten Siliziumatomen zusammenschließen. Dabei treten Ringe mit sechs, fünf und sieben Si-Atomen am häufigsten auf. Die Ausbildung der Ringe kann auf geometrische Einflussfaktoren zurückgeführt werden.^[118,119] Mit Hilfe von IR-Absorptionsspektroskopie untersucht die Gruppe um SITARZ^[110,138] Siliziumgläser auf ihre Struktur. Dabei konnte eine Bandencharakteristik für Ringsysteme in kristallinen und in amorphen Systemen unterschieden werden.^[138] Weiterhin wurde gezeigt, dass die glasartige SiO_2 -Struktur geordnete Bereiche ähnlich der in α -Cristoballit Struktur (kristallinem SiO_2) aufweist. SITARZ definiert den Unterschied zwischen kristalliner und amorpher Form des SiO_2 daher über die unterschiedliche Anordnung dieser Bereiche.^[110]

Die Anwesenheit von Alkaliionen in der Glas-Struktur führt zur Eliminierung von SiO -Defekten, wodurch automatisch die Ionen zwischen den geordneten Bereichen eingelagert werden. Die Struktur von glasartigem SiO_2 kann als Modell zur Beschreibung komplexerer Glassysteme genutzt werden.^[100,110]

Boro-Silikatgläser

Boro-Silikatgläser finden auf Grund ihrer hohen chemischen und Temperaturbeständigkeit unter anderem Anwendung in der Labor- und Verfahrenstechnik. Die Grundbausteine für ein Boro-Silikatglas bilden SiO_2 , B_2O_3 und M_2O (M = Alkalimetall) und Al_2O_3 , wobei SiO_2 eindeutig als Netzbildner und M_2O sowie Al_2O_3 als Netzwerkmodifizierer identifiziert werden können.^[139] Aluminiumtrioxid wird als Zusatz verwendet, um die Trübung zu unterbinden, die auf Grund von Tröpfchenbildung ansonsten eintreten würde.^[98] Bortrioxid nimmt eine besondere Stellung ein und lässt sich daher schlecht in eine Kategorie einordnen.

Auf Grund der Borsäureanomalie weisen Boratgläser anomale Eigenschaftsänderungen mit zunehmendem Alkalioxidgehalt auf.^[98] Als Beispiel ist hier das Verhalten der Dichte in Abhängigkeit von zugesetztem Alkalioxidgehalt zu nennen. Wie in Abbildung 2-3 gezeigt, weist die Dichtekurve bei einem Stoffmengenanteil von ungefähr 16 mol-% an Na_2O einen Wendepunkt auf. Laut röntgenographischen Untersuchungen von WARREN und BISCOE^[140,141] findet hier allerdings keine Aufspaltung des Netzwerkes, sondern eine Umwandlung der BO_3 -Bausteine in BO_4 -Tetraeder statt, wodurch sich das Netzwerk verfestigt und die Dichte zunimmt.^[98]

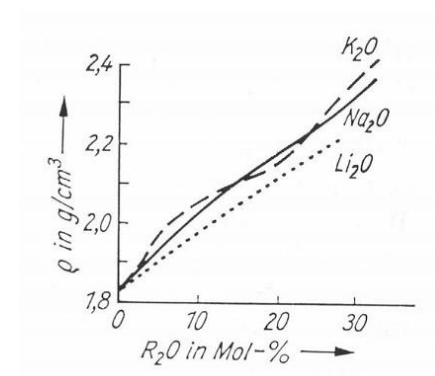


Abbildung 2-3: Dichtekurve für Boratglas nach COENEN.^[98]

NMR und Raman-Spektroskopie Messungen haben gezeigt, dass die Trennstellenformation erst ab 30 mol-% wieder einsetzt.^[142,143]

Es wird daher davon ausgegangen^[98], dass es verschiedene Bausteine für Boratglas gibt und die unterschiedliche räumliche Ausdehnung dieser Bausteine eine Abnahme der Entmischungstendenz zwischen 16 und 30 mol-% bewirkt. Das in dieser Arbeit verwendete Boro-Silikatglas ist ein technisches Glas der Schott AG mit der Bezeichnung D263T und der genauen Zusammensetzung wie in Tabelle 2-1 angegeben.

Tabelle 2-1: Zusammensetzung des D263T-Glases (Schott AG).

Verbindung	Massenanteil in w%
SiO ₂	64.1
B ₂ O ₃	8.4
Al ₂ O ₃	4.2
Na ₂ O	6.4
K ₂ O	6.9
ZnO	5.9
TiO ₂	4.0
Sb ₂ O ₃	0.1

Phosphat-basierte Gläser

Im Vergleich zu Silikatgläsern stellen Phosphatgläser eine spezielle Gruppe der Gläser dar. Phosphor hat als Oxidationszahl +V und unterscheidet sich damit stark von B, Al und Si mit +III und +IV. Dies zeigt sich auch in den Eigenschaften von Phosphatgläsern, wie beispielsweise in einer geringeren chemischen Beständigkeit oder einer starken Hygroskopie, wenn der Phosphor-Gehalt im Glas hoch ist. Auf Grund dieser Eigenschaften finden Phosphatgläser weniger Anwendung in der Technik, werden aber als vielversprechendes Material im Bereich der Biologie und Medizin, speziell im Hinblick auf ihr Bioresorptionsvermögen gehandelt.^[28–32,99,144]

Auf Grund der Fünfwertigkeit des Phosphoratoms stellt der PO₄-Tetraeder den Grundbaustein eines Phosphatnetzwerks dar.^[145–147] Die Verknüpfung erfolgt über drei Ecken, in einem P-O-P-Winkel von ungefähr 140°. In Abhängigkeit von der Art und der Menge der Zusätze kann die Verknüpfung im Phosphatnetzwerk stark variieren.^[148]

So liegen bei einem Verhältnis von M_2O / P_2O_5 beziehungsweise $MO / P_2O_5 < 1$ Phosphatketten vor, die je nach Basizität der Bindung unterschiedlich stark untereinander verknüpft sein können. Der P-O-P-Winkel beträgt in Ketten ungefähr 115° . Ist das Verhältnis > 1 , liegen nur noch lockere Ketten oder Ringe vor es findet aber keine weitere Verknüpfung untereinander statt.^[146,147]

Diese Strukturen wurden von BOBOVICH mittels Raman-Spektroskopie^[149], von MÜLLER über IR-Spektroskopie^[150] und von BISCOE et al.^[151] und BRADY^[152] mit Hilfe von röntgenspektroskopischer Messungen bestätigt. Reine Phosphatgläser ohne Zusätze haben eine sehr geringe Neigung zur Entmischung, allerdings wird angenommen, dass es bei ihnen durch Vernetzung zur Kristallitbildung kommt.^[99] BROW^[153] teilt die Phosphatgläser nach ihrem P / O-Verhältnis in fünf verschiedene Kategorien ein, wie in Tabelle 2-2 dargestellt ist. Jede Kategorie weist für sie typische Eigenschaften auf. Die Gläser der verschiedenen Kategorien untereinander verhalten sich sehr verschieden.^[117,153]

Tabelle 2-2: Kategorien für Phosphatgläser nach BROW.^[153]

$x = \frac{P}{O}$	Name
$0 \leq x \leq 0.5$	Ultraphosphat
0.5	Metaphosphat
> 0.5	Polyphosphat
0.67	Pyrophosphat
0.75	Orthophosphat

WITTER^[154], JÄGER^[155] und ALAM^[116,156] sind einige der Aufklärer der Struktur, und Kettenlängenverteilung bei Phosphatgläsern. Bei diesen Strukturuntersuchungen konnte beispielsweise die Kettenlänge der PO_4 -Tetraeder als Funktion des CaO-Gehaltes in Calciumphosphatgläsern identifiziert werden.

Alkali-Calcium-Phosphatgläser

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkali-Calcium-Phosphatgläser der allgemeinen Zusammensetzung $x \text{ M}_2\text{O} (55-x) \text{ CaO } 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ weisen als Netzbildner P_2O_5 , sowie als Netzwandler die Alkalimetalloxide auf.

Calciumoxid nimmt eine Zwischenstellung ein und übernimmt sowohl Funktionen des Netzbildners als auch des Netzwandlers. Die verwendeten Alkalimetalloxide lauten: Na_2O , K_2O , Rb_2O und Cs_2O . Die Gläser weisen alle ein konstantes O / P-Verhältnis von $x = 3.1$ auf und gehören damit zur Gruppe der Polyphosphatgläser.^[13] Eine detaillierte Untersuchung der Alkali-Calcium-Phosphatgläser wurde von J. MARTIN im Rahmen seiner Promotion in der AG WEITZEL vorgenommen.^[13,157,158]

Lithium-Vanadium-Phosphatgläser

Die zweite Gruppe der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gläser stellen Lithium-Vanadium-Phosphatgläser mit der allgemeinen Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} (55-x) \text{ V}_2\text{O}_5 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ dar. P_2O_5 stellt auch hier den Netzbildner dar, während Lithiumoxid als Netzwandler agiert.

Wie im Fall der Calcium-Phosphatgläser nimmt auch V_2O_5 in diesem Fall eine Sonderstellung ein und agiert sowohl als Netzbildner als auch als Netzwandler.^[98,99] Als Element der fünften Nebengruppe weist Vanadium, genau wie Phosphor, fünf Oxidationsstufen auf, von denen in Vanadiumgläsern sowohl V^{5+} und V^{4+} im Verhältnis 1:1, als auch V^{2+} nachweisbar sind.^[159,160] Daher sollte Vanadatglas dem Phosphatglas sehr ähnlich sein, allerdings bildet Vanadiumpentoxid in seiner Reinform keine Gläser aus.^[99]

In Vanadium-Phosphatgläsern besteht dennoch eine große Ähnlichkeit zu den Phosphatgläsern, da auch hier gemischte Strukturelemente zu finden sind.^[161] Als Grundbaustein kann hier, analog zum kristallinen V_2O_5 VO_5 diskutiert werden, aber auch VO_4 ist nachweisbar und bildet in Analogie zum PO_4 in Phosphatgläsern ebenfalls Ketten aus.^[99] Als besondere Eigenschaft weisen die Lithium-Vanadium-Phosphatgläser eine gemischte ionische und elektronische Leitfähigkeit auf. Hierbei werden die ionischen Beiträge über Li^+ realisiert, während sich die Elektronen zwischen den V^{4+} und V^{5+} Zentren bewegen.^[162]

Ein detaillierteres Modell zum gemischten Transport wird in 2.3 vorgestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Gläser wurden in Anlehnung an das Glassystem aus Arbeiten von JOZWIAK und GARBACZYK synthetisiert.^[21,23] Der Unterschied besteht allerdings darin, dass in dieser Arbeit der Phosphat-Anteil konstant bei $x = 45$ mol-% gehalten wurde. Damit handelt es sich bei den Lithium Vanadium-Phosphatgläsern, ebenso wie bei den Calcium-Phosphatgläsern, um Polyphosphate, so dass ein Vergleich zwischen den beiden Systemen möglich ist. Nominell weisen die von JOZWIAK und GARBACZYK untersuchten Gläser die gleiche Zusammensetzung auf^[21,23], allerdings variieren sie die Lithiumoxidkonzentration bezogen auf die Summe der Vanadat- und Phosphatkonzentration. Dazu führen sie den Faktor $r = [\text{Li}_2\text{O}]/([\text{V}_2\text{O}_5] + [\text{P}_2\text{O}_5])$ ein.

Hierbei wird V_2O_5 ausschließlich als Netzwurkbildner angenommen. Der Parameter r kann somit als Maß für die Aufgebrochenheit des Netzwerks gesehen werden.^[23] Dadurch wird allerdings mit jeder Glaszusammensetzung eine andere Konnektivität erzeugt, da sich zwischen den einzelnen Zusammensetzungen das O/P-Verhältnis ändert. Mit Hilfe des Faktors r erklären GARBACZYK und JOZWIAK, warum das Glas mit der Zusammensetzung $x = 45$ reine ionische Leitfähigkeit aufweist:

Bei dieser Zusammensetzung ist $r = 0.82$, ein Hinweis darauf, dass die Struktur des Glases hier am wenigstens vernetzt, also am weitesten geöffnet ist. Demnach ist es in diesem Netzwerk sehr leicht für die Ionen, sich frei von Platz zu Platz zu bewegen, die Aktivierungsenergien sollten hier niedriger als bei den gemischt leitenden Gläsern sein. Die in ^[21,22,25,27] gemessenen Aktivierungsenergien weisen ein Maximum bei $r = 0.67$ auf.

In diesem Bereich ist die gemessene Leitfähigkeit an ihrem Minimum. JOZWIAK et al. erklären diese Anomalie dadurch, dass bei dieser spezifischen Zusammensetzung ein Übergang von gemischt leitend zu rein ionisch leitend stattfindet. Dies lässt sich zum einen durch den Rückgang der elektronischen Leitfähigkeit erklären.^[23] Zum anderen gibt es Ansätze, die dieses Minimum auf eine Kopplung zwischen Elektronen- und Ionenströmen zurückführen, welche durch elektrostatische Interaktionen zwischen mobilen Ionen und Elektronen (Polaronen) hervorgerufen wird.

Dieser *Ionen-Polaron-Effekt* beruht auf einem Rückgang der Gesamt-Mobilität auf Grund der elektrostatischen Anziehung zwischen den beiden gegensätzlich geladenen mobilen Ladungsträgerspezies und ist besonders deutlich zu beobachten, wenn die Konzentrationen der beiden Ladungsträger ungefähr gleich groß sind.^[21,22,27,163,164]

Vanadium-Phosphatgläser ohne Alkaligehalt

Vanadium-Phosphatgläser weisen ein Leitfähigkeitsverhalten auf, das für ionische Gläser untypisch ist. Sehr geringe Aktivierungsenergien im Bereich von 0.1 eV, sowie gute Übereinstimmungen mit Modellen zur Beschreibung der Leitfähigkeit von Breitband-Halbleitern legen den Gedanken nahe, dass Transport in diesen Gläsern nicht thermisch aktiviertem Hopping folgt, sondern einem Bandleitungs-Mechanismus. Diese Gläser werden daher auch als halbleitend bezeichnet.^[162,165,166]

Lithium-Phosphatgläser ohne Vanadiumgehalt

Lithium-Phosphatgläser bestehen aus einem quasi-zweidimensionalen Netzwerk aus P_2O_5 , das durch die Zugabe von Li_2O depolymerisiert wird.^[148,167,168] Die Depolymerisation erfolgt durch die Umwandlung von BOs in NBOs. Li^+ koordinieren in $LiPO_4$ -Gläsern vier bis sechs Sauerstoffatome, von denen eine unbestimmte Anzahl NBOs sind.^[169] KARTHIKEYAN et al.^[169] konnten über MD-Simulationen verschieden konzentrierter $LiPO_4$ -Gläser unterschiedliche P-O-Entfernungen identifizieren, die der Existenz von BO und NBO zugeschrieben werden. Weiterhin konnten NBO-BO Konversionen ausgemacht werden, die in einem dynamischen Gleichgewicht der PO-Tetraeder resultieren. Dieses Klappen oder Schalten von Bindungen (englisch: *bond flipping*) hat eine sehr geringe Aktivierungsenergie von 0.03 bis 0.05 eV. Zwar sind die Sprünge der Lithiumionen nicht in besonderem Maße an das *bond flipping* gebunden, allerdings existiert scheinbar eine Korrelation zwischen der Zahl an Li^+ , die an eine optimale Anzahl an NBOs gebunden sind und der Anzahl der Li^+ , die aus ihren Sites hüpfen.

Auf Grund von (MAS)-NMR Messungen wie von GREAVES^[170] und ECKERT et al.^[171] kann eine dynamische Neuausrichtung der NBOs nicht mehr kategorisch ausgeschlossen werden. Unter dieser Annahme könnte der Li^+ -Transport in den $LiPO_4$ -Gläsern von NBO-BO-*bond flipping* und den daraus folgenden elektronischen Störungen unterstützt werden.^[169,172] Jenachdem, ob $Li_6P_6O_{18}$ oder $LiPO_3$ im Glas vorliegt, können die Aktivierungsenergien entweder niedrig (77 kJ/mol) oder hoch (269 kJ/mol) ausfallen.^[173–176]

MONEY^[177] gab 2007 für Leitfähigkeit von glasartigem Lithiummetaphosphat 4.5×10^{-4} S/cm bei 280 °C sowie eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{Act}} = 0.76$ eV an. Diese hohe Leitfähigkeit wird damit erklärt, dass jegliche großskalige Ordnung fehlt und dass eine offene Struktur für die Ionenbewegung zur Verfügung steht. MONEY et al. gehen davon aus, dass hier eher kurze PO₄-Ketten vorliegen, die Depolymerisation also recht stark ist.^[177] Weiterhin konnte in Folgearbeiten gezeigt werden, dass auf Grund einsetzender Kristallisation die Lithiummetaphosphat-Gläser ein Nicht-ARRHENIUS-Verhalten der Leitfähigkeit mit der Temperatur aufweisen.^[177,178]

2.2 Silicium

Um eine Referenz für das Leitfähigkeitsverhalten eines Halbleiters unter Elektronenbestrahlung zu haben, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Silicium-Wafer untersucht. Silicium gehört zur Klasse der Halbleiter. Deren Leitfähigkeit liegt bei Raumtemperatur zwischen 10^{-4} und 10^{-22} S/cm und steigt mit der Temperatur an.^[128] An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die in der AG WEITZEL untersuchten Gläser und Materialien zu großen Teilen ebenfalls dieses Kriterium erfüllen und damit in die Kategorie der Halbleiter fallen könnten.

Bei der Zusammensetzung von Halbleitermaterialien spielt weniger die Anzahl verschiedener Verbindungen, die zur Synthese verwendet werden eine Rolle, sondern vielmehr der prozentuale Anteil einzelner Inhaltsstoffe, sowie die Konzentration an absichtlichen Verunreinigungen (Dotierungen). Das Leitfähigkeitsverhalten eines Halbleiters wird durch die Oberflächenbeschaffenheit, Temperatur, anliegende Feldstärke, die Kristallinität des Materials, dessen atomare Ausrichtung, sowie durch die Vorgeschichte des Materials beeinflusst.^[128] Im Vergleich zu Metallen weisen Halbleiter einen (größeren) Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband auf, die sogenannte Bandlücke. Weiterhin liegt bei Metallen das Fermi-Niveau E_F innerhalb eines Bandes, bei Halbleitern befindet E_F sich mittig zwischen Valenz- und Leitungsband. Dies ist stark vereinfacht in Abbildung 2-4 dargestellt.

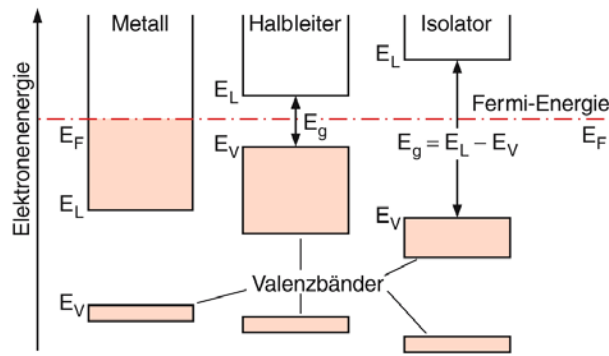


Abbildung 2-4: Illustration der Bandlücke in einem Halbleiter (Mitte) im Vergleich zu einem Leiter (links) und einem Isolator (rechts).^[179]

Mit E_F wird die FERMI-Energie bezeichnet. Sie ist die höchste Energie, die Elektronen im Grundzustand besetzen können. Laut Fermi-Dirac-Statistik liegt die Fermi-Grenze in Halbleitern in der Mitte der Bandlücke.^[179,180]

Neben der Unterscheidung zwischen direktem und indirektem Halbleiter, kann auch noch zwischen amorphen und kristallinen Halbleitern unterschieden werden.^[181] Die Art der Dotierungen kann ebenfalls kategorisiert werden.^[182] Die Kategorien werden hierbei nach der Größe und Agglomeration des dotierenden Materials eingeteilt.

Die Beschreibung des Ladungstransports in Silicium ist sehr komplex. Grundlegend beruht der Transportmechanismus darauf, dass Elektronen aus dem Valenzband angeregt werden und mit einer Energie $E > E_F$ in das Leitungsband übergehen. Die Beschreibung wurde für ideale Einkristall-Halbleiter entworfen und berücksichtigt daher nicht die Eigenschaften, die ein amorpher Halbleiter mit sich bringt. Hier überlappen viele verschiedene Bänder und eine einfache Beschreibung des Transports ist mit Hilfe vereinfachender Annahmen möglich.^[181,183–185] Da die Beschreibung der Transportvorgänge im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich qualitativ erfolgt, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Ausführung verzichtet.

2.3 Ladungsträgertransport in Festkörpern

Der Ladungsträgertransport spielt für die Leitfähigkeit von Festkörpern die entscheidende Rolle. Chemisch werden Kationen, Anionen und Elektronen als Ladungsträger unterschieden, physikalisch wird zwischen Elektronen- und Defekt-, Störstellen- oder Lochtransport differenziert. Im Folgenden werden die wichtigsten Konzepte für den unterschiedlichen Ladungsträgertransport in den für die im Rahmen dieser Arbeit wichtigsten Materialklassen vorgestellt.

Ionentransport

Die verschiedenen Modelle, die zur Erklärung von Ionentransport in Festkörpern entwickelt wurden, beleuchten unterschiedliche Aspekte ein- und desselben Vorgangs^[186–192] oder unterscheiden sich erst in Details zur Berechnung.^[17,193–197]

Allen Modellvorstellungen ist gemein, dass die Ionenbewegung thermisch aktiviert wird. Die Bewegung durch den Festkörper wird allgemein als *Hopping* (englisch für: hüpfen, schnelles Wechseln) bezeichnet.^[198–202] Das *Hopping* unterscheidet sich durch die Beschaffenheit der Ionen fundamental von der Elektronenbewegung in Festkörpern. Auf Grund ihrer größeren Masse wird die Ionenbewegung deutlich weniger von quantenmechanischen Effekten beeinflusst. Das Bewegen von Ionen bedeutet auch das Bewegen von Ladung und damit das Erzeugen eines elektrischen Feldes, welches detektiert werden kann.

Amorphe, ungeordnete Materialien weisen eine ungeordnete Potentiallandschaft auf.^[199] Eine stark vereinfachte Darstellung einer solchen Potentiallandschaft ist in Abbildung 2-5 dargestellt. Auf Grund unterschiedlicher Bindungsenergien, Bindungslängen und –polaritäten besteht eine Verteilung verschiedener Energiebarrieren. Diese Verteilung ist nicht statisch, sondern ändert sich mit jeder Änderung des Materials, also auch mit der Bewegung von Ionen.^[200]

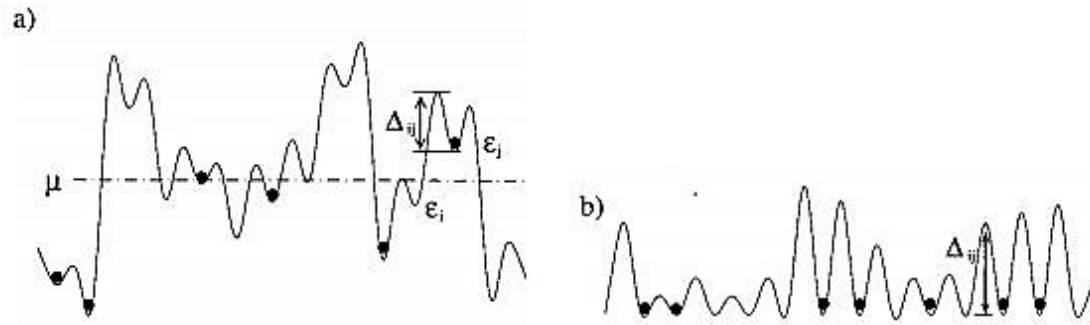


Abbildung 2-5: Potentiallandschaft eines amorphen Materials nach den Vorstellungen des *random-energy-Modells* a) und nach den Vorstellungen des *random-barrier-Modells* b).^[193]

Der Versuch, eine allumfassende Theorie für den Ladungstransport zu formulieren, muss die statistische Verteilung der Energiebarrieren und der Potentialtöpfe der Potentiallandschaft des Glases berücksichtigen und resultiert damit in sehr komplexen Rechnungen.^[189,200,203]

Dynamic Structure Model

Das dynamische Strukturmodell (kurz: DSM) wurde 1998 von BUNDE, INGRAM und MAASS^[133] auf der Grundlage von Messungen aus der Gruppe um GREAVES^[170] entwickelt. Das DSM beruht auf der Annahme, dass die mobilen Ionen die Plätze, die sie einnehmen selbst kreieren. Damit kommt ihnen eine Schlüsselrolle im Prozess des Ionentransports zu. Indem die Ionen ihre direkte Umgebung so verändern, dass sie zu ihnen passt, definieren sie Leitungspfade durch das Material. Nachdem Ionen ihren Platz wieder verlassen haben, behält dieser die durch das Ion aufgeprägte Form.

Für A^+ Ionen sind das \bar{A} Plätze, für B^+ Ionen entsprechend \bar{B} Plätze. Stellen, die nicht auf dem Leitungspfad liegen, werden mit \bar{C} bezeichnet.^[133,204,205] Eine Erweiterung des DSM sieht zwei verschiedene Arten der C-Stellen vor: Zum einen die C-Plätze, die durch NBOs ferngesteuert werden und nur durch aktives Ändern der Glasmatrix geändert werden können. Zum anderen die C-Stellen, die durch Relaxationsprozessen aus zurückgelassenen \bar{A} Plätzen entstehen.^[204] Solche Schrumpfungsprozesse unterbrechen den Leitungspfad. Mit Hilfe der verschiedenen C-Stellen können Anomalitäten, wie der MAE, MME und weitere erklärt werden.^[204]

Elektronentransport

Der Transport von Elektronen durch Materialien wird meist auf der Grundlage des Bändermodells erklärt. Es beruht, wie unter anderem von SPENKE beschrieben wird, auf der Annahme, dass die Atomkerne des Metallkristalls periodisch angeordnet sehr nah beieinander liegen und sich gegenseitig stark beeinflussen. Somit ist es nicht mehr möglich, die Elektronen einem bestimmten Atomkern zuzuordnen.^[128,179,206,207] Die Atomorbitale bilden ein Energieband, in das die einzelnen Atomenergieniveaus aufgespalten werden. Je energiereicher die Niveaus werden, umso häufiger entstehen Bereiche, die überlappen und Bereiche, die verboten sind.

Im Grundzustand sind alle Valenzbänder eines Kristalls besetzt. Je nach den Leitungseigenschaften eines Materials, befindet sich zwischen Valenz- und Leitungsbandern eine Lücke. Metalle weisen keine Bandlücke auf, zwischen Valenz- und Leitungsband wird nicht unterschieden. Halbleiter weisen eine Bandlücke auf, diese kann aber durch Zuführen thermischer Energie überwunden werden.^[128,179] Die Bandlücke kann über Methoden der optischen Spektroskopie ausgemessen werden.

Wie bereits angekündigt ist, können die in dieser Arbeit untersuchten Gläser dem Bereich der Halbleiter zugeordnet werden. Wird ein Halbleiter mit einem Metall beschichtet, spricht man von einem Kristallgleichrichter-Element.^[128] In Kristallgleichrichtern herrschen in den Randschichten eines stromdurchflossenen Halbleiters besondere Konzentrations- und Potentialverhältnisse vor, wie in ^[128] illustriert ist. Abhängig von der Strombelastung sind diese Schichten hochohmig gegenüber dem Widerstand des Bulkmaterials und beeinflussen dadurch das Verhalten der Halbleiter-Metall-Kette.^[128,179,206] Durch die Kombination verschieden dotierter Halbleiter, werden Transistoren erhalten.^[128] In Abbildung 2-6 ist ein n-p-n-Transistor dargestellt. Der Potentialverlauf im Material kann unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung und Wahl geeigneter Normierung als kongruent zur Elektronenverteilung gesehen werden.^[128]

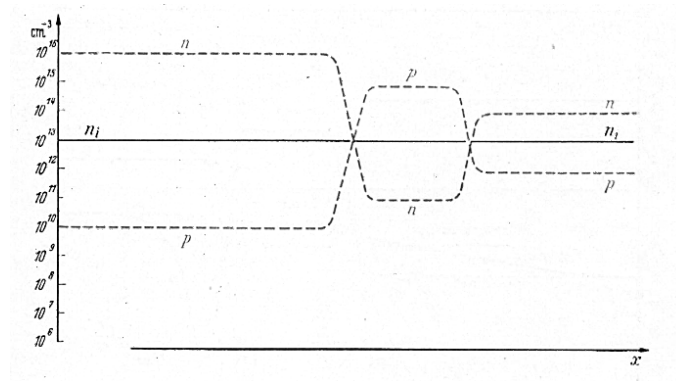


Abbildung 2-6: Potential- und Konzentrationsverlauf in einem n-p-n-Transistor.^[128]

Auf dieser Grundlage wird im Rahmen dieser Arbeit versucht, über den Verlauf der Ionenkonzentration aus den ToF-SIMS-Profilen auf die Potentialverläufe und dadurch auf die Elektronenverteilung im Material zu schließen.

2.4 Grenzflächenprozesse

Die Prozesse am Übergang von einem Material zu einem anderen sind für viele Forschungsbereiche von großem Interesse. So ist es in der Biomedizin wichtig zu verstehen, wann Prothesenmaterial gut mit dem Knochen verwächst^[28–32,144] und auch in der Batterieforschung gibt die *solid-electrolyte interphase* (englisch für die Grenzschicht zwischen dem Festkörper und dem Elektrolyten, kurz: SEI) noch Rätsel auf.^[208–210]

HELMHOLTZ-Doppelschicht:

Die einfachste Möglichkeit zur Beschreibung einer Grenzfläche (englisch: *interface*, kurz: IF) zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit, besteht in der Verwendung des HELMHOLTZ-Modells.^[211] HELMHOLTZ postuliert als Modellsystem einen Plattenkondensator aus zwei geladenen Platten, die durch eine flüssige Schicht getrennt sind.^[211]

Mit diesem Modell ist es möglich, die Kapazitäten, sowie ihre Abhängigkeit vom Potential der Grenzfläche für die verwendeten Materialkombinationen zu berechnen. Ebenso wird eine Veränderung der Kapazitäten in Abhängigkeit von der Ladung der Elektrode vorhergesagt. Ein großer Nachteil des HELMHOLTZ-Modells besteht allerdings darin, dass es die Abhängigkeit der Ladung der Elektrode von der Konzentration des Elektrolyten nicht beschreiben kann. Das Modell ist demnach in seinen Vorhersagen beschränkt auf stark verdünnte Elektrolyte.^[211]

Gouy-Chapman-Stern-Modell

Durch die Kombination des HELMHOLTZ-Modells mit der analytischen Lösung der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung des elektrischen Potentials, ist es möglich, auch verschieden konzentrierte Elektrolyte zu beschreiben. In diesem Modell besteht die Interphase (englisch: *interphase*, kurz: IP) an der Grenzfläche aus einer inneren (HELMHOLTZ-) Schicht und einer äußeren „diffusen“ Schicht.

Die innere Schicht ist dabei die von HELMHOLTZ postulierte Ionen freie Schicht des Elektrolyten an der Metalloberfläche. Die diffuse Schicht befindet sich zwischen der HELMHOLTZ-Schicht und dem Bulk des Elektrolyten. Sie beinhaltet die zur Elektrode entgegengesetzte Ladung.^[211] Die Spannung, die über die Interphase abfällt, setzt sich aus den Anteilen für beide Schichten zusammen.^[212]

Detaillierte Rechnungen und mathematische Beschreibungen der Doppelschichten spielen in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle, können aber unter anderem in ^[213–218] nachgelesen werden.

Induzierte Grenzflächenprozesse durch Elektropoling

Die bisher vorgestellten Modellvorstellungen zu Doppelschichten beschränken sich auf die Beschreibung der Grenzfläche zwischen einer Metallelektrode und einem flüssigen Elektrolyten. In der Batterieforschung wird viel unternommen, um den flüssigen Elektrolyten gegen Festkörperelektrolyte auszutauschen.^[76,219–222] Daraus folgend besteht die Notwendigkeit neuer Modelle zur Beschreibung der veränderten Grenzflächen. Eine im Rahmen dieser Arbeit notwendige Modellvorstellung stammt aus dem Bereich des Elektropolings.

Elektropoling beschreibt eine Methode zur Messung der Transporteigenschaften von Materialien. Das Messprinzip beruht darauf, die von beiden Seiten mit Metallelektroden beschichtete Probe beidseits zu kontaktieren und bei erhöhter Temperatur einem kontrollierten Potentialgradienten auszusetzen. Dadurch bewegen sich die mobilen Ladungsträger im Material und ein Stromfluss ist messbar. Nach Beendigung der Messung, wird zunächst die Probe abgekühlt, um das in der Probe erzeugte Konzentrationsprofil einzufrieren, bevor anschließend das externe elektrische Feld ausgeschaltet wird.^[17,18,223–225]

Die zunächst entwickelten Modelle sahen die Ausbildung einer Raumladungszone unter der Anode vor, sowie eine Wanderung der Ladungsträger im elektrischen Feld entsprechend ihrer Ladungen.^[226] Weitere Experimente^[225–229] führten zur Entwicklung der Modellvorstellung, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Demnach reagieren die Ladungsträger des Materials auf verschiedenen Zeitskalen auf das angelegte elektrische Feld.

Die schnellen Ladungsträger bewegen sich auf einer Zeitskala, die für ihren Diffusionskoeffizienten spezifisch ist, typischerweise auf einer Sekunden- oder Minuten-Zeitskala.^[17,226] Wie ZAKEL^[19] und SCHÄFER^[17] zeigen, können so auch ursprünglich als immobil angenommene Calciumionen^[223,230] mobil gemacht werden. Wird der Prozess nicht gestoppt, läuft das Poling der Probe so lange, bis das von außen angelegte Feld vollständig über die entstandenen Verarmungszonen abfällt und der Bulk der Probe feldfrei ist.^[226–228]

Auf Grund der verschiedenen Dynamiken der mobilen Ladungsträger wird der Prozess als nicht vollständig reversibel angenommen.^[228] Durch die Wanderung der mobilen Ladungsträger im elektrischen Feld kommt es zur Ausbildung verschiedener Anreicherungs- und Verarmungszonen im Bereich der Elektroden. Diese Bereiche sind für die Batterieforschung besonders interessant, da vermutet wird, dass hier ein Großteil der Kapazität einer Batterie verloren geht. Dies wird detaillierter im nächsten Abschnitt beschrieben.

Für eine Elektropoling-Messung ist wie in der Impedanzspektroskopie die Verwendung Ionen blockierender Elektroden notwendig.^[226,231] Wie ALLEY 1998 beschreibt^[226], ist die Verwendung nicht Protonen blockierender Elektroden notwendig, um den Einfluss von adsorbiertem Wasserstoff auf den Transportprozess einschätzen zu können. Die Beschaffenheit des verwendeten Elektrodenmaterials spielt daher eine entscheidende Rolle bei der Messung von Leitfähigkeitseigenschaften.

Kapazitätsverluste an Grenzflächen

Wird ein Batteriesystem auf seine Qualität überprüft, geschieht dies häufig über cyclovoltammetrische Messungen. Dafür wird das Batteriesystem abwechselnd geladen und entladen und dabei der Strom detektiert.^[232] In diesem Zusammenhang wurde zuletzt häufig von einem Kapazitätsverlust im ersten Durchgang (englisch: *cycle*) berichtet.^[208,209,233]

Dass Batterien mit der Zeit unter Kapazitätsverlusten leiden, ist bereits länger bekannt.^[234] Die Beobachtung, dass dieser Kapazitätsverlust bei der ersten Belastung der Batterie auftritt, ermöglicht es nun, den Kapazitätsverlust genauer zu untersuchen. Wie neben anderen NADIMPALLI, KOERVER, VERMA berichten, führt die Ausbildung einer *solid-electrolyte interphase* (kurz: SEI) die Verluste herbei. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, auf die Unterschiede zwischen *interphase* (englisch für: Zwischenphase) und *interface* (englisch für: Grenzfläche) hinzuweisen. Wie in Abbildung 2-7 links gezeigt ist, besteht eine Grenzfläche automatisch zwischen zwei miteinander kontaktierten Materialien. Eine Inter- oder Zwischenphase bildet sich durch elektrochemische Reaktionen mit der Zeit aus (Abbildung 2-7 rechts).



Abbildung 2-7: Grenzfläche zwischen zwei Materialien (links) und die sukzessive Ausbildung einer Zwischenphase (orange) dargestellt in der Mitte und rechts.

Die Eigenschaften der an der Grenzfläche beteiligten Materialien, beeinflussen maßgeblich die Ausbildung der Interphase. Hierbei sind vor allem das chemische und das Redoxpotential zu nennen.^[235] Noch ist nicht abschließend geklärt, wie die Interphasen-Bildung im Detail abläuft, bekannt ist aber schon, dass dafür eine materialspezifische Spannungsschwelle überschritten werden muss.^[208,233,235] Diese löst dann verschiedene Prozesse aus. Dies können Redoxprozesse der beiden Materialien sein, aber auch Dendritbildung, Passivierung, Aktivierung, Dekomposition und Adsorption sind denkbar. Auch Potential unabhängige Prozesse wie Diffusionsvorgänge zwischen den Materialien werden beobachtet.^[210,236–242]

Wie von RAMADASS et al.^[234] beschrieben, führen die Prozesse an der Grenzfläche zu einem Kapazitätsverlust des gesamten Systems, sowie zu einem erhöhten Spannungsabfall über das System. Ihre Untersuchungen von knapp 19000 Lithiumbatterie-Zellen ergaben, dass der Kapazitätsverlust durch drei Teilprozesse beschrieben werden kann: Kapazitätsverlust durch erhöhte Widerstände der beiden Elektroden, Verlust der Lithiierbarkeit beider Elektroden, sowie Verlust von aktivem Material, also Verlust von Li^+ .

Weiterhin identifizieren sie die negative Elektrode als Initiator für die Grenzflächenprozesse und betonen die Rolle des sich ändernden Diffusionskoeffizienten mit der Zeit für diese Prozesse.^[234]

2.5 Thermionische Emission

Die Emission von Teilchen aus erhitzten Oberflächen wurde schon vor über 200 Jahren von GUTHRIE^[243] beschrieben. THOMSON^[244] und WIECHERT^[245] waren es schließlich, die im Jahr 1897 unabhängig voneinander das Elektron entdeckten. Die thermische Emission von Elektronen aus Carbon-Fäden ist somit schon sehr lange bekannt. Etwa 30 Jahre danach beschrieben HUNDLEY^[246] und BAINBRIDGE^[247] die Emission von Lithium, Natrium und Kalium. Die den Emissionsprozessen für Elektronen zugrundeliegenden physikalischen Zusammenhänge wurden neben anderen von RICHARDSON^[248], SCHOTTKY^[249] sowie CHILD^[250] und LANGMUIR^[251–253] beschrieben.

Emission von Elektronen

Die Emission von Elektronen ist eine Temperatur und Feld abhängige Eigenschaft. 1901 gelang es RICHARDSON, die Emission von Elektronen aus erhitzten Platin-Drähten zu beschreiben.^[248] Mit Korrekturen von Saul DUSHMAN^[254] entstand die RICHARDSON-DUSHMAN-Gleichung 2-3, eine rein empirische Gleichung. Sie berücksichtigt die Austrittsarbeit φ , die Temperatur T , sowie eine Material spezifische Konstante A_R .

Sowohl RICHARDSON als auch DUSHMAN vergleichen die Thermodynamik der Emission von Elektronen mit der Verdampfung eines monoatomaren Gases.^[248,254,255]

$$J_{RD} = A_R \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{\varphi}{k_B \cdot T}}$$

Gleichung 2-3: RICHARDSON-DUSHMAN-Gleichung für die Emission von Elektronen.

WEHNELT^[256] konnte 1903 zeigen, dass auch eine Reihe von Metalloxiden beim Erwärmen Elektronen emittieren. Im Bereich von kleinen elektrischen Feldern ändern sich die Eigenschaften des emittierten Stroms. CHILD und Irwin LANGMUIR beschrieben diesen Bereich, wie in Gleichung 2-4 dargestellt als Raumladungsbereich.

Beide gehen in ihren Beschreibungen davon aus, dass sich die bereits emittierten Elektronen vor dem Emitter sammeln und so das elektrische Feld des Emitters abschirmen. Der so detektierte Emissionsstrom ist kleiner, als der von RICHARDSON und DUSHMAN beschriebene.^[250,251,254,257]

$$J_{CL} = \kappa \cdot \frac{U_{source}^{3/2}}{d_{E-AL}^2 \cdot \sqrt{m_{particle}}}$$

Gleichung 2-4: CHILD-LANGMUIR-Gleichung.

κ beschreibt hierbei wieder eine Materialkonstante, U_{source} die Beschleunigungsspannung, d_{E-AL} den Abstand zwischen Emitter (E) und Abziehlinsen (AL) und mit $m_{particle}$ geht die Masse des betrachteten Teilchens ein.

Im Bereich großer elektrischer Felder, ist der SCHOTTKY-Effekt, Gleichung 2-5 zu beobachten. Durch die Größe des elektrischen Feldes, erfahren auch die Teilchen, die den Emitter noch nicht verlassen haben, die elektrische Kraft. Damit ist die effektive Austrittsarbeit aus dem Material reduziert und der beobachtete emittierte Strom liegt höher als der nach RICHARDSON- DUSHMAN erwartete.^[249]

$$J_S = J_0 \cdot T^2 \cdot e^{\frac{e \cdot \sqrt{e \cdot E}}{k_B \cdot T_S}}$$

Gleichung 2-5: SCHOTTKY-Gleichung.

T_S entspricht hierbei der Schottky-Temperatur. J_0 ist die nach RICHARDSON- DUSHMAN erwartete Ionenstromdichte E ist das angelegte elektrische Feld.

FOWLER und NORDHEIM^[258] beschrieben die bei der Emission von Elektronen auftretenden Raumladungseffekte als

$$J_{FN} = C \cdot F^2 \cdot e^{-\frac{\alpha}{F}}$$

Gleichung 2-6: FOWLER-NORDHEIM-Gleichung zur Beschreibung von Raumladungseffekten bei Elektronen-Emission.

F beschreibt dabei die Feldstärke und C die Änderung der potentiellen Energie der Elektronen einer Oberfläche. Dabei gehen sie davon aus, dass die Elektronen an der untersuchten Metalloberfläche zunächst die Energie W besitzen. Durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes ändert sich ihre Energie sprunghaft um C .^[249,252,258–262]

Emission von Ionen

Die in dieser Arbeit verwendeten Ionenemitter wurden nach der Vorlage von BLEWETT und JONES^[263] aus Alkali-Alumosilikaten der allgemeinen Summenformel $MA\text{Si}_2\text{O}_6$ hergestellt. M bezeichnet dabei das Alkali-Ion.

Für die Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, waren dabei nur die Alkalimetalle mit $M = \text{K}$ (Leucit), Rb (Rb-Leucit) und Cs (Pollucit) von Interesse. Aluminium und Silizium sind in diesen Emittermaterialien tetraedrisch koordiniert. Das Grundgerüst besteht aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern, wobei an einigen Stellen die Silizium- durch Aluminium-Atome ersetzt werden. Die so entstandene Ladungsdifferenz wird durch die eingelagerten Alkaliionen kompensiert. Details zu den Strukturen der Emittermaterialien, sowie weiteren Klassen an möglichen Alkaliionen-Quellen finden sich in der Dissertation von S. SCHULD.^[264,265]

Die ersten erfolgreichen Emissionsexperimente zur Untersuchung von thermionischer Emission wurden an Platinfilamenten durchgeführt. Das zu untersuchende Emittermaterial wurde auf das Filament aufgebracht und durch Erhitzen des Filaments zur Emission gebracht.^[266,267] Die auf diese Art und Weise erhaltenen Emissionsströme sind für die Verwendung im BIIT zu niedrig. Daher wurde von SCHULD im Rahmen seiner Doktorarbeit ein Emitteraufbau entwickelt, mit dem Emissionsströme im Bereich von 50-100 nA erreicht werden können. Dieser Aufbau ist in [265]detailliert beschrieben.

3. Experimentelle Methoden

Für die Zielsetzung dieser Doktorarbeit war die kombinierte Nutzung der Messkonzepte des Bombardement induzierten Ionentransports (englisch: *bombardement induced ion transport*, kurz BIIT) und der Flugzeit-Sekundärionen Massenspektrometrie (englisch: *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, kurz: ToF-SIMS) von zentraler Wichtigkeit.

Weitere analytische Verfahren werden entsprechend ihrer Nutzung im Folgenden kurz bis ausführlich beschrieben. Zu diesen zählen: Oberflächenprofilometrie mittels Dektak, Oberflächenbeschichtung mittels Sputter Coating, die Probensynthese nach dem *melt-quenching*-Prozess (englisch für: Schmelzen und Abschrecken), dynamische Differenzkalorimetrie (englisch: *dynamic scanning calorimetry*, kurz: DSC), Kernspinresonanz (englisch: *nuclear magnetic resonance*, kurz: NMR) sowie Strukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie (englisch: *X-ray diffraction*, kurz: XRD).

3.1 Bombardement induzierter Ionentransport (BIIT)

Die Methode des BIIT wurde ab 2006 unter anderem von Lisa ROSSRUCKER^[268], David BUDINA^[1,14] und Martin SCHÄFER^[7] in der Arbeitsgruppe von Karl-Michael WEITZEL entwickelt. Im Rahmen verschiedener Forschungsarbeiten^[1–11,269,270] wurde sie stetig weiterentwickelt und zuletzt dem allgemeineren Namen des Ladungs-Anlagerungs-induzierten Ionentransports (englisch: *charge attachment induced ion transport*, kurz: CAIT) untergeordnet. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Begriffe CAIT und BIIT synonym verwendet.

Messprinzip

Das Messprinzip des BIITs beruht auf der injektionsfreien Anlagerung von Ladungsträgern an der Oberfläche einer zu untersuchenden Probe im Hochvakuum. Die Ladungsträger, bis dato Kationen M^+ , werden thermionisch erzeugt und mit der sogenannten Repellerspannung (auch Quellpotential, englisch: *source potential*, kurz: U_{source}) beschleunigt. Der Ionenstrahl wird durch ein lineares System elektrischer Linsen zur Probe geleitet. Der aus dem Emitter austretende Ionenstrom wird als Blindstrom I_{blind} bezeichnet. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Linsensystem wurde nach der Vorlage der Optiken von D. BUDINA^[14] und J. MARTIN^[13] gefertigt. Details zum Aufbau und Potentialverlauf in einer solchen Ionenoptik ist dort an entsprechender Stelle genauer beschrieben.

Eine Besonderheit der Methode besteht darin, dass nur eine Seite der Probe in Kontakt mit einer Elektrode steht. Diese Seite wird als die Rückseite der Probe definiert. Die Elektrode besteht aus zwei Teilen: Der massiven Messelektrode (4 in Abbildung 3-1) aus Kupfer und dem an der Rückseite der Probe angebrachten Kontakt (3).

Dieser Kontakt mit der Probe (2) wird entweder durch Aufkleben auf einen massiven Kupferträger oder durch Aufdampfen eines metallischen Films auf die Rückseite der Probe realisiert. Zwischen der Messelektrode und dem Probenkontakt wird ein elektrisch- und Wärme leitendes Hochvakuumfett auf Silberbasis zur Minimierung der Grenzflächenwiderstände aufgebracht. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Probenhalter wurde zuvor von D. BUDINA^[14] und J. MARTIN^[13] entwickelt.

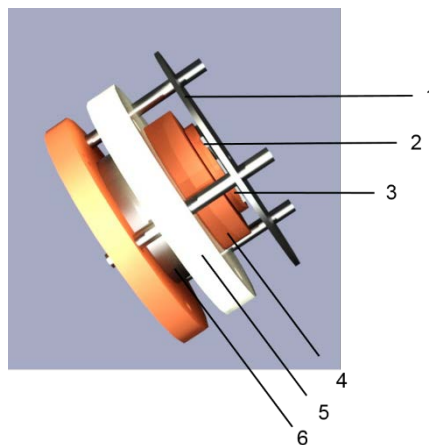


Abbildung 3-1: Detailansicht des Probenhalters.

Wie in Abbildung 3-1 zu erkennen ist, wird über die Messelektrode der durch die Ladungsträgerbewegung in der Probe hervorgerufene Strom gemessen. Da dieser Strom an der Rückseite der Probe abgegriffen wird, lautet seine Bezeichnung mithin Rückseitenstrom (englisch: *backside current*, kurz: I_{back}). In der Messelektrode befindet sich ein Pt100 Widerstand, um mit der selbstgebauten Heizung (6) Probentemperaturen zwischen 25 und 260 °C zu ermöglichen.

Die elektrische Isolierung der Heizung von der Messelektrode wird durch eine Keramikplatte (5) sichergestellt. Da die Heizung für jede Apparatur exklusiv hergestellt wird, unterscheiden sich die Leistungsparameter von Aufbau zu Aufbau. Daher wird die eingestellte Temperatur T_{PH} von der realen Temperatur T_{eBIIT} für die Bestrahlung mit Elektronen beziehungsweise T_{KBIIIT} für die Bestrahlung mit K^+ -Ionen unterschieden.

Um die mit Ionen bestrahlte Fläche zu definieren, wird die Probenvorderseite mit einer Metallmaske (1) versehen. Diese liegt, wenn nicht anders gekennzeichnet, mit einer Fase von 1.3 mm Durchmesser auf der Probe auf und ist zumeist aus Edelstahl gefertigt. Im Fall des Kationen-BIIT ist die Maske über die Gerätemasse geerdet.

Die aus der Optik austretenden Ionen werden durch drei mit Nickelnetzen versehenen Blenden geleitet, bevor sie auf die Maske und die Probe treffen. Die Netze haben eine Transmission von 95 % und dienen dazu, Felddurchgriffe auf den Probenhalter zu vermeiden und dadurch das Feld vor der Probe homogen zu gestalten.

Die Linsen sind geerdet; an der zweiten Linse ist eine Strommessung möglich. Der hier abgegriffene Ionenstrom wird als Onlineblind-Strom I_{onblind} bezeichnet.

Die Messidee besteht darin, die Oberfläche der zu untersuchenden Probe durch die Anlagerung von Ionen homogen aufzuladen und dadurch in der Probe einen Potential- und einen Konzentrationsgradienten zu generieren. Das auf diese Art und Weise definierte Oberflächenpotential (englisch: *surface potential*, φ_{surf}) der Probe kann maximal so groß werden, wie die angelegte Repellerspannung ($U_{\text{source}} \leq \varphi_{\text{surf}}$).^[7,8,14,271] Dies liegt darin begründet, dass die einzige Energiezufuhr, die der Ionenstrahl erfährt, in der Zufuhr der Beschleunigungsenergie besteht. Im Verlauf des Strahls durch die Ionenoptik sind Verluste durch Stöße mit den Linsen oder Netzen wahrscheinlich, so dass die Energie der Ionen, die an der Oberfläche der Probe ankommen, etwas geringer sein wird, als es die Beschleunigungsenergie ursprünglich war.

Messmodi

Die Bestrahlung der Proben mittels BIIT ist in zwei verschiedenen Messmodi anwendbar. Der erste Modus beinhaltet die temperaturabhängige Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien. Dabei wird bei einer Temperatur der Strom I_{back} für verschiedene Werte der Repellerspannung $U_{\text{source},k}$ aufgezeichnet. Die Messung des Stroms in Abhängigkeit der Spannung wird für verschiedene Temperaturen T_1, \dots, T_i wiederholt. Die Werte für U_{source} und T , sowie die jeweiligen Anzahlen i und k an Temperaturen und Spannungen werden für jedes Experiment neu gewählt. Über den Verlauf der $I_{\text{back}}-U_{\text{source}}$ -Kurven ist es möglich, die Leitfähigkeit der Probe zu erhalten. Im Falle eines linearen Strom-Spannungs-Zusammenhangs gilt das OHM'sche Gesetz:

$$U_{\text{source}} = R_{\text{sample}} \cdot I_{\text{back}}$$

Gleichung 3-1: Anwendung des OHM'schen Gesetzes auf eine BIIT-Messung.

Dabei wird der Widerstand der Probe R_{sample} über den folgenden Zusammenhang berechnet:

$$R_{\text{sample}} = R_{\text{spez}} \cdot \frac{d_{\text{sample}}}{A_{\text{bomb}}}$$

Gleichung 3-2: Definition des Probenwiderstandes in einem BIIT-Experiment.

Da die Dicke d_{sample} der Probe, sowie die tatsächlich bestrahlte Fläche A_{bomb} bekannt sind, ist nach Gleichung 3-3 die Berechnung der Leitfähigkeit σ der Probe über den spezifischen Widerstand R_{spez} der Probe möglich.

$$\frac{1}{R_{\text{spez}}} = \sigma = \sigma_{\text{spez}} \cdot \frac{d_{\text{sample}}}{A_{\text{bomb}}}$$

Gleichung 3-3: Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit.

Über eine ARRHENIUS-Auswertung der Daten nach Gleichung 3-4 kann zudem die Aktivierungsenergie E_{act} für den zugehörigen Ionentransport ermittelt werden.

$$\ln(\sigma \cdot T) = e^{\frac{-E_{\text{act}}}{k_B \cdot T}}$$

Gleichung 3-4: ARRHENIUS-Gleichung.

Der zweite Messmodus der Methode des BIIT beruht auf der Langzeitbestrahlung (kurz: LTB, LT) einer Probe bei konstanter Repellerspannung und Temperatur (englisch: *constant voltage attachment*, kurz: CVA).

Bei Verwendung eines Ionenstrahls, der eine andere Ionenspezies als die native mobile Spezies der Probe enthält, wird der Probe ein charakteristisches Konzentrationsprofil eingeprägt, das mit der Tiefe variiert. Solche Konzentrations-Tiefenprofile lassen sich mit Hilfe von ToF-SIMS untersuchen und durch geeignete Normierung quantifizieren. Eine besondere Stellung nehmen in diesem Messmodus die Messungen ein, die einen Ionenstrahl der gleichen Spezies verwenden, wie sie im Glas bereits vorhanden ist. Im Fall dieser Nativionen-Bestrahlung gestaltet sich die Verfolgung des Konzentration-Tiefenprofils mittels ToF-SIMS schwieriger.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Leitfähigkeits- als auch Langzeitmessungen durchgeführt. Für Leitfähigkeitsmessungen wurden die Proben, sofern nicht anders gekennzeichnet auf Kupferträger geklebt. Der hierfür verwendete Kleber der Firma Loctite ist ein Zweikomponenten Epoxidharz-Kleber. Damit der Abstand zwischen Glas und Träger überall gleich ist, wurden 25.8 μm große Glasspacer in die Klebeschicht gegeben. Für die Langzeitmessungen wurde die Elektrode immer aufgedampft außer im Fall der Calciumphosphatgläser. Die genauen Angaben sind in 4 bei den jeweiligen Messungen vermerkt. Das Aufdampfen erfolgte mittels eines Sputter Coaters, ACE 600 von Leica.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden an zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt: Messungen, die Kationen-BIIT beinhalten, wurden in der Apparatur durchgeführt, die im Rahmen der Dissertation von J. MARTIN optimiert wurde.^[13] Alle anderen Messungen wurden in einer im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelten Apparatur durchgeführt.

Kationen-BIIT (M^+ -BIIT)

Wie bereits erwähnt, ist BIIT mit Kationen als Bombarderspezies (M^+ -BIIT) die ursprüngliche Form des BIIT. Mit dieser Methode ist es möglich, Proben mit einer Leitfähigkeit im Bereich von mS in guter Übereinstimmung mit impedanzspektroskopischen Messungen zu untersuchen.^[1,2,5-8,11,14,271]

In zahlreichen Forschungsarbeiten wurden folgende Probensysteme untersucht: Organische Membranen^[10], Polyelektrolytfilme^[9], Gläser, darunter Borosilikat-^[4,7,8,14], Calciumphosphat-^[272], Soda-lime- und Boratgläser^[1,14], Kristalle^[273] und Dünnschichten^[14]. Die Quantifizierung der ToF-SIMS Profile durch geeignete Normierung wurde weiter entwickelt.^[3] Weiterhin wurde die Emission von Ionen unter anderem aus Alkali-Alumosilikaten von S. SCHULD genauer untersucht.^[265,274]

Im Rahmen der Forschungsarbeiten von T. KOLLING und S. SCHULD wurden verschiedene Emitteraufbauten entworfen, von denen sich ein von S. SCHULD für die Verwendung im M^+ -BIIT durchsetzte.^[265]

Wie in der Dissertation von S. SCHULD detailliert beschrieben, besteht der Emitter aus einer mit dem Emitttermaterial gefüllten Edelstahlhülse, die von einer Keramikmasse und einer in dieser eingegossenen Heizwendel umgeben ist.

Der zusammengesetzte Emitter befindet sich in einem Zylinder, der auf Repellerpotential liegt, so dass die Ionen auf eine wohldefinierte kinetische Energie beschleunigt werden.^[265]

Das Emitttermaterial der in dieser Arbeit verwendeten Emitter besteht aus dem gewünschten Alkali-Alumosilikat und Molybdänpulver im Verhältnis 1:4. Das Molybdänpulver wird zur besseren Wärmeverteilung im Material hinzugegeben. Zusätzlich verhindert es die Ausbildung geladener Verarmungszonen im Material, die den Austritt von Ionen verhindern würden. Eine detaillierte Beschreibung der Emitterpräparation findet sich in ^[265].

Elektronen-Bombardement (e-BIIT)

Ein Kernziel dieser Arbeit war es, das Verfahren des BIIT auf die Verwendung von negativ geladenen Bombarderspezies umzubauen. Dafür wurde eine Elektronenquelle in den Aufbau integriert, die im Niederspannungsbereich betrieben werden kann. Die derzeit maximal mögliche Repellerspannung, mit der die Elektronen zur Probe beschleunigt werden können, beträgt -200 V. Diese Einschränkung auf Beträge der Beschleunigungsspannungen unter 200 V wurde vorgenommen, um mögliche Schäden an der Probe durch den Beschuss mit Elektronen zu vermeiden.

Der Aufbau einer Elektronenkanone wurde nach der Vorlage von ERDMAN und ZIPF^[275] vorgenommen, da diese kompakt ist und zugleich einen leistungsstarken Emitter beinhaltet. Wie in Abbildung 3-2 dargestellt, besteht die Elektronenoptik aus fünf Kupferlinsen. Diese sind auf vier Stäben angebracht und mit 1 mm dicken Korundscheiben voneinander isoliert. Um Kurzschlüsse mit den Edelstahlstäben zu vermeiden, wurden diese ebenfalls mit Korundrohren isoliert.

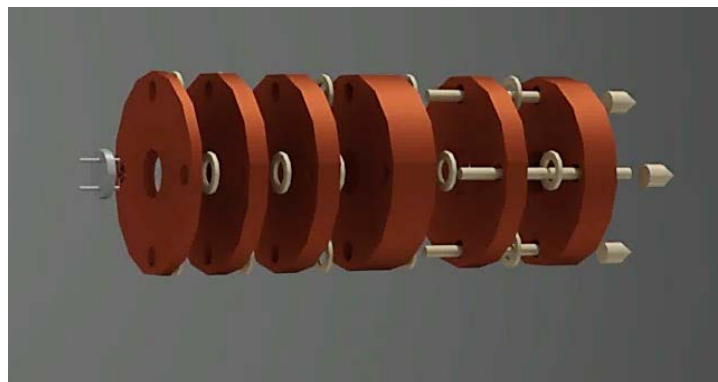


Abbildung 3-2: Aufbau der Elektronenkanone nach ERDMAN und ZIPF^[275].

Die erste Linse (A), der sogenannte WEHNELT-Zylinder, hat nur eine 1.3 mm weite Öffnung und wird zentriert über dem Emitter, einem Haarnadelfilament (Plano AG), justiert. Die darauf folgende Linse (B), die Anode, ist baugleich zur vierten Linse (D), beide werden als Fokusslinse eingesetzt. Sie haben jeweils eine Öffnung von 12 mm. Linse (C) und (E) sind bis auf die Öffnung ebenfalls baugleich und bilden zusammen mit Linse (D) eine Einzellinse. Die Öffnung von Linse (C) beträgt 12 mm, die von Linse (E) verengt sich von 12 mm auf 5 mm. Damit dient Linse (E) einer Refokussierung des Elektronenstrahls. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Linsen (C) und (E) geerdet und Linse (D) auf das gleiche Potential wie Linse (B) gelegt. Somit werden die Strahleigenschaften ausschließlich über die Spannungen an Linse (A) und (B), also über U_{source} und U_{focus} bestimmt. In Abbildung 3-3 ist das Linsensystem der Elektronenoptik schematisch mit dem Potentialverlauf durch die Optik dargestellt.

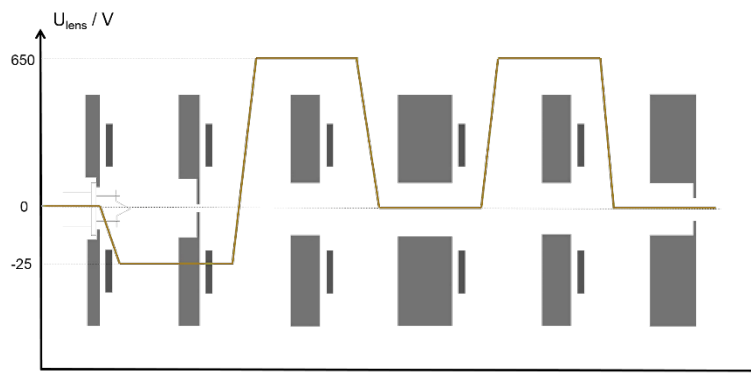


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Elektronenoptik mit Potentialverlauf.

Die Beschleunigungsspannung wird zusammen mit der Heizspannung für das Filament an die Drähte des Filaments angelegt. Das Heizen wird über ein Voltcraft PSP 12010 realisiert. In Abbildung 3-4 sind sowohl die Kontaktierung, als auch die Potentialverteilung über das Filament gezeigt. Daraus wird ersichtlich, dass an der Spitze des Filaments, die im WEHNELT zentriert wird, nur die Hälfte der Repellerspannung anliegt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Filamente bestehen aus einem Wolframdraht. Das Heizen des Drahtes führt zur thermischen Emission von Elektronen. Details zur thermischen Emission von Elektronen wurden bereits in 2.5 erläutert.

Um ein Aufheizen der Probe durch die abgestrahlte Wärme des Filaments zu verhindern, wurde bei der Installation der Elektronenkanone der Abstand der Linse (E) zum Probenhalter so gewählt, dass dieser keine Erwärmung durch das heiße Filament zeigte.

Die Filamente wurden im Rahmen dieser Arbeit immer auf 2.4 A betrieben, da dies den höchst möglichen Elektronenstrom zur Folge hat.

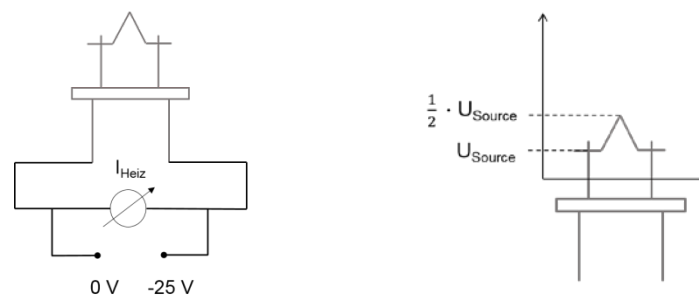


Abbildung 3-4: Filament-Kontaktierungen (links) sowie Potentialverteilung über das Filament (rechts).

Im Vergleich zur Ionenkanone beinhaltet die Elektronenoptik keine mit Netzen beklebte Apertur, da diese die Elektronen ablenken und so zu Stromeinbußen führen. Die Maske, die die bestrahlte Probenfläche definiert, ist nicht geerdet. Das bedeutet, dass die Maske durch die ankommenden Elektronen auf ein Potential $\leq U_{\text{source}}$ aufgeladen wird. So wird ein Ablenken der Elektronen an der Maske vermieden. In diesem Aufbau des e^- BIIT sind Ströme von bis zu $I_{\text{blind}} = 500 \mu\text{A}$ direkt am Metalldetektor messbar. Die Methode des e^- BIIT erweitert damit das allgemeine BIIT-Messfenster um drei Größenordnungen, so dass Proben bis zu einer Leitfähigkeit von μS messbar sind.

Kombiniertes Elektronen- und Ionen-BIIT (M^+ - und e^- -BIIT)

Drehbarer Probenhalter

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die abwechselnde Bestrahlung der Probe mit Ionen und Elektronen zu ermöglichen, ohne dabei Oxidbildung auf Grund von Belüften der Vakuumkammer auf der Probe zu erhalten. Daher wurde ein drehbarer Probenhalter entworfen, der im Folgenden beschrieben wird. In Abbildung 3-5 sind eine 3D-, sowie eine 2D-Schnittskizze des endgültigen Entwurfs für den drehbaren Probenhalter gezeigt. Dieser orientiert sich grundlegend an dem von Johannes MARTIN und David BUDINA sorgfältig optimierten Aufbau.^[13,14] Das bedeutet, dass die einzelnen Bauteile, wie Messelektrode, Isolator und Heizung auch bei diesem Probenhalter wiederzufinden sind.

Die selbstgebaute Heizung wurde allerdings durch eine industriell gefertigte Mantelheizung ersetzt, die in Kombination mit einem Thermofühler (GHM Greisinger, GTF 101P) Temperaturen von bis zu 600 °C erreichen kann. Der Thermofühler übernimmt dabei die Funktion des Pt100s aus dem vorherigen Aufbau. Messelektrode, Isolator und Heizung werden auf einer Edelstahlplatte fixiert.

Diese wird seitlich in die drehbar gelagerte Aufhängung geschoben und mit Schrauben in Position gehalten. Die Aufhängung wurde aus Polyethyletherketon (kurz: PEEK) angefertigt, um das an einer Drehdurchführung (Vinci Technologies) hängende Gewicht zu minimieren. Die Herausforderung bestand darin, die Kontaktierung so zu wählen, dass auch eine 360°-Drehung nicht zum Abreißen der Kabel oder zu Kurzschlüssen führen würde. Hier kam ein vakuumtauglicher Stecker zum Einsatz.

Um die vollständige Rotation des Probenhalters zu ermöglichen, muss der Abstand zwischen Probenhalter und den jeweiligen Optiken mindestens acht cm betragen. Im Vergleich zur *single-gun*-Variante des e-BIIT bedeutet dies eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Optik und Probe um sechs cm. Eine Vergrößerung des Abstandes hat eine Verringerung der Ströme, die auf der Probenoberfläche ankommen (Eingangsstrom, englisch: *input current*, kurz: I_{input}), zur Folge. Messungen des Blindstroms mit einem Metalldetektor im Abstand des drehbaren Probenhalters zur Elektronenkanone ergaben, dass trotzdem noch mit einem Elektronenstrom von $I_{\text{input}} = 50 \text{ nA}$ zu rechnen ist.

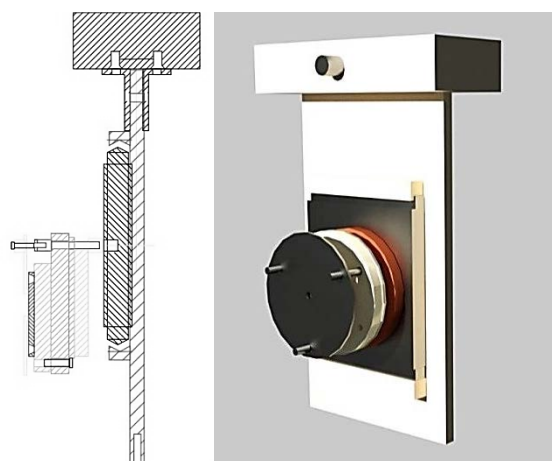


Abbildung 3-5: Skizze des drehbaren Probenhalters, 2D Schnitt: Links, 3D-Ansicht: Rechts.

Probenhalter für gleichzeitige Bestrahlung von zwei Seiten – kombiniertes BIIT

Die Methode des BIIT zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass sie nur eine herkömmliche Elektrode benötigt, um die Probe zu kontaktieren. Um einen geschlossenen Stromkreis darzustellen, wird eine zweite Elektrode benötigt. Diese wird durch die Anlagerung von Ladungsträgern an der Oberfläche der Probe erzeugt und liegt somit als virtuelle Elektrode vor.

Die Idee liegt nahe, eine Variante des BIIT zu entwerfen, bei der keine Metallelektroden mehr benötigt werden, sondern die Kontaktierung ausschließlich über virtuelle Elektroden erfolgt. Um diesem Projekt nach zu gehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Probenhalter entwickelt, mit Hilfe dessen simultanes beidseitiges Bestrahlen einer Probe möglich wird. Dabei können die Polaritäten des Ionenstrahls beliebig gewählt werden. In dieser Arbeit wurden bipolare Bestrahlungen mit Elektronen von der einen und K^+ -Ionen von der anderen Seite vorgenommen.

Der vorliegende Aufbau eignet sich zur Erzeugung von Konzentrations-Tiefenprofilen und ermöglicht dadurch die detaillierte Untersuchung der Prozesse an den entstandenen Grenzflächen. Abbildung 3-6 zeigt eine 3D-Seitenansicht sowie die Frontansicht des Kombi-BIIT-Probenhalters.

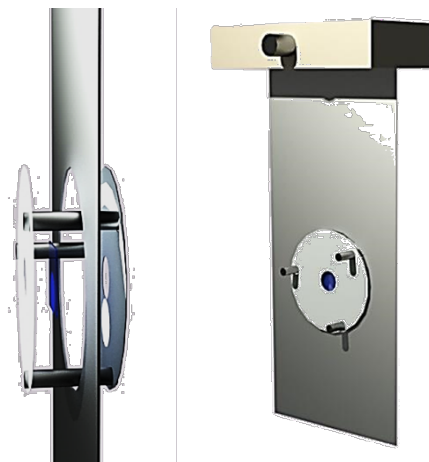


Abbildung 3-6: Skizze des Kombi-BIIT-Probenhalters, 3D-Ansicht.

Um eine Bestrahlung des gleichen Bereiches auf beiden Seiten der Probe zu ermöglichen, liegen die Entwürfe für den Probenhalter sowie der Ionen- und Elektronenkanone auf der gleichen Symmetrieachse.

Da keine weiteren Anschlüsse benötigt werden, wird die Probe zwischen zwei Masken gleichen Durchmessers eingespannt und mit Schraubstiften und Muttern in der Aufhängung fixiert. Die Masken, Schrauben und Muttern sind dabei aus Edelstahl, während die Aufhängung aus Aluminium gefertigt ist. Dies minimiert das Gewicht, das an der drehbaren Aufhängung angebracht ist.

Da der Probenhalter nicht rotiert werden muss, können die Abstände zwischen den Optiken und dem Probenhalter soweit minimiert werden, wie ein Aufheizen der Probe durch die Bestrahlung von beiden Seiten (mit K^+ und e^-) ausgeschlossen werden kann.

In diesem ersten Entwurf dieses Kombi-BIIT-Probenhalters ist es nicht möglich, den durch die Probe geflossenen Strom zu messen. Prinzipiell wäre eine Stromabnahme über eine Messspitze, ähnlich der in Atomsonden (englisch: *atom probe tomography*, kurz APT), denkbar. Um die bestrahlte Fläche nicht durch den Schattenwurf der Sonde zu sehr zu verändern, müsste die Stromabnahme daher im Randbereich oder an der Kante der Probe erfolgen. Hier ist allerdings noch unklar, inwieweit der an der Kante gemessene Strom repräsentativ für den gesamten durch die Probe geflossenen Strom ist. Die radiale Verteilung der Stromdichte in der Probe dürfte in diesem Fall nicht mehr als vernachlässigbar angenommen werden. Dadurch würden sich die numerischen Berechnungen des Experimentes deutlich verkomplizieren.

Weiterhin ist ein Beheizen der Probe noch nicht integriert. Dieses wäre durch den Einbau einer Kantenheizung, die wie ein Zaun um die Probe gelegt wird, möglich. Allerdings ist nicht abschließend geklärt, inwiefern dadurch eine homogene Probentemperatur erzeugt werden könnte.

Numerische Simulationen

Um die in Langzeitmessungen auftretenden Phänomene quantifizieren und theoretisch erklären zu können, wurde von Martin SCHÄFER ein Programm zur numerischen Berechnung von Tiefenprofilen entwickelt. Dieses basiert auf der Kopplung der Gleichungen von NERNST-PLANCK und POISSON und umfasst damit ein System von Differentialgleichungen, die mit Hilfe des RUNGE-KUTTA-Verfahrens gelöst werden. Betrachtet wird dabei eine zylindrische Probe.

Die NERNST-PLANCK-Gleichung 3-5 beschreibt den Ionenfluss \vec{J}_v als Ergebnis kombinierter migrativer und diffusiver Prozesse.

$$\vec{J}_v = -D_v \cdot (\vec{\nabla} n_v + n_v \cdot \vec{\nabla} \Phi \cdot \frac{Z_v e}{k_B T})$$

Gleichung 3-5: NERNST-PLANCK-Gleichung.

D_v stellt dabei den Diffusionskoeffizienten der transportierten Spezies dar. $\vec{\nabla} n_v$ steht für den Konzentrationsgradienten, der durch die Anlagerung von Ladungsträgern an der Probenoberfläche ausgebildet wird. $\vec{\nabla} \Phi$ stellt den Potentialgradienten dar, der über dem Probenmaterial entsteht, da die Ladungsträger die Probenoberfläche auf ein definiertes Oberflächenpotential Φ_{surf} aufladen. Über Z_v geht die Ladung der bewegten Ladungsträger in die Simulation ein.

Die Zeitabhängigkeit des Ionentransports ist durch das zweite FICK'sche Gesetz (Gleichung 3-6) gegeben.

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_v$$

Gleichung 3-6: Zweites FICK'sches Gesetz.

Die POISSON-Gleichung (Gleichung 3-7) ermöglicht eine selbstkonsistente Berechnung des elektrischen Potentials unter Berücksichtigung der räumlichen Verteilung der Ionen in der Probe.

$$\epsilon_0 \vec{\nabla} [\epsilon(\vec{r}) \vec{\nabla} \Phi] = -e \sum_v Z_v (n_v - n_{v,bg})$$

Gleichung 3-7: POISSON-Gleichung.

Die ortsabhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\vec{r})$ kann unter der Annahme isotropischer Proben zu einer Konstante ϵ_r vereinfacht werden. $n_{v,bg}$ beschreibt die native Konzentration der mobilen Ionenspezies im Bulk der Probe, während n_v die durch den Ionentransport veränderte Ionenkonzentration darstellt.

Die Annahmen, die für die Berechnungen getroffen werden, beinhalten die Beschreibung aller bewegten Ionen als Punktladungen ohne eigenes Volumen. Beiträge der Glasmatrix gehen in die Rechnungen nicht mit ein. Für die Proben wird angenommen, dass Winkel abhängiger Ionentransport vernachlässigt werden kann.

Daher wird Zylindersymmetrie angenommen. Weiterhin wird, solange die Dicke der Probe sehr viel kleiner als ihr Radius ist, auch radialer Transport als vernachlässigbar angenommen. Um diskret rechnen zu können, ist es notwendig, die Probe in Raumelemente einzuteilen, denen jeweils ein Ionenfluss $J_{\alpha,i}^{\alpha+k,i}$ zugeteilt wird. Eine detaillierte Beschreibung der grundlegenden Theorie ist in gegeben.^[7]

3.2 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

Die Methode der SIMS ist eine in den späten 1960er und 1970er Jahren in der Gruppe von Alfred BENNINGHOVEN an der Universität Münster entwickelte Methode zur Oberflächen sensitiven Aufnahme von Massenspektren.^[276–278]

Die zur damaligen Zeit für die massenspektrometrischen Analyse von Oberflächen verfügbaren Methoden beschränkten sich auf thermische und Feld-Desorptions-Massenspektrometrie (englisch: *thermal / field desorption mass spectrometry*, kurz: TD-MS, FD-MS). Etwa zeitgleich zur Entwicklung der ersten SIMS-Methode, wurde auch die Methode der AUGER-Elektronen-Spektroskopie (englisch: *AUGER-electron spectroscopy*, kurz: AES) entwickelt.^[277]

SIMS wies als größtes Manko die destruktive Analyse auf. Um Massenspektren auf einer Zeitskala aufnehmen zu können, die sehr kurz im Vergleich zur Lebensdauer der obersten Oberflächenlagen ist, sind Verminderungen im Ionenstrom der verwendeten Ionenkanonen notwendig. Auf Grund der geringen Ionenstromdichte war die erzielte Ausbeute detektierter Teilchen allerdings auch sehr gering. Daher war die Wahl und Entwicklung eines entsprechend sensitiven und hoch-auflösenden Detektors eine große Herausforderung. Die Gruppe um BENNINGHOVEN tauschte damals die Sekundärionen-Strom-Messung über einen Verstärker gegen das Zählen einzelner Ionen (englisch: *single-ion counting*). Laut BENNINGHOVEN war dies eine der wichtigsten instrumentellen Voraussetzungen, um die Entwicklung des SIMS vorantreiben zu können. Es führte zu einer Empfindlichkeitszunahme des Detektors um den Faktor 10^5 .^[277]

Die ersten Spektren, die mit der Methode des statischen SIMS aufgenommen werden konnten, zeigten die Komplexität des Experimentes, da die Spektren Informationen über sämtliche Elemente inklusive H und He enthielten. Weiterhin geben sie Auskunft über molekulare Spezies.^[277]

Durch diese Informationen konnte sich SIMS neben AES behaupten, bei welchem das Problem besteht, dass eine Detektion von H und He nicht möglich ist. [276–279]

Schnell deutete sich an, dass der sogenannte „Matrix-Effekt“ eine große Herausforderung bei der Interpretation der Spektren darstellt. Die Tatsache, dass die Emission von Sekundärionen zusätzlich zur Oberflächenkonzentration auch von der Zusammensetzung der Probe, insbesondere der chemischen Umgebung (die Matrix) eines jeden detektierten Teilchens abhängt, beschäftigt auch heute noch die Forschung. In welchem Ausmaß Materialien mittels SIMS untersucht werden können, wird beschränkt durch die Massenauflösung, der Empfindlichkeit und der lateralen Auflösung des jeweiligen Gerätes. [276,277,280]

Obwohl SIMS ursprünglich entwickelt wurde, um die erfolgreiche Synthese von Halbleiter-Schicht-Systemen zu überprüfen, umfasst die Anwendung mittlerweile die Analyse von Systemen beliebiger Komplexität. [281] So findet SIMS Verwendung im Bereich der Mikroelektronik [282–286], Katalyse [287–290], in Polymerforschung [291,292], klinischer Forschung und Pharmazie [293–297], Archäologie [298–301], Astrophysik [302–304] und der Beobachtung von Umweltprozessen. [276,279,305]

Dennoch steht die Aufklärung der ablaufenden Prozesse, gerade in den ersten 10 nm einer Probe noch in den Anfängen. Mittels dynamischer SIMS (englisch: *dynamic SIMS*), ist es möglich, auch einen mehrere Mikrometer tiefen Einblick in Proben zu erhalten. Auf diese Art und Weise ist es möglich, verborgene Grenzflächen (englisch: *buried interfaces*) sichtbar zu machen und zu analysieren. Hierbei muss allerdings die Zerstörung des analysierten Bereiches in Kauf genommen werden. [276–280,306]

Die instrumentelle Forschung und Entwicklung des SIMS hat in den letzten zehn Jahren starke Fortschritte erzielt. So ist es mittlerweile möglich, Proben mit einer Tiefenauflösung unterhalb eines Nanometers zu analysieren [307] und dreidimensionale Bilder der chemischen Zusammensetzung aufzunehmen. [308] Proben können zur Analyse gekühlt oder aufgeheizt werden, um beispielsweise auch flüchtige Komponenten zu detektieren. [309]

Bi⁺-Cluster ermöglichen eine Analyse in hoher lateraler Auflösung und mit zusätzlich optimierten Linsensystemen können auch anspruchsvolle Proben in hoher Auflösung und präziser Ladungskompensation vermessen werden. [310]

Bei Verwendung des patentierten *burst*-Modus, können auch geringe Konzentrationen von Partikeln auf einer Oberfläche in hoher lateraler und hoher Massenauflösung dargestellt werden. Durch einen optimierten Probenhalter können Probenoberflächen bis zu einer Fläche von $9 \times 9 \text{ cm}^2$ analysiert werden.^[311,312]

Mit der Weiterentwicklung des Analysators durch die erweiterte dynamische Reichweite (englisch: *extended dynamic range*, kurz: EDR) wird die maximale Ionenzählrate nicht länger durch das *single-ion counting* limitiert. So ist eine Vergrößerung des Messbereiches um sieben Größenordnungen möglich.^[313] Gerade im Bereich der Mikroelektronik ist es von immer größerer Wichtigkeit, sowohl die zweidimensionale, als auch die dreidimensionale chemische Zusammensetzung einer Probe zu kennen. Mit Hilfe eines kombinierten FiB-SIMS Instrumentes, ist es möglich, die Vorteile des fokussierten Ionenstrahls (englisch: *focused ion beam*, kurz: FiB) mit denen der SIMS Methode zu kombinieren.^[314]

Um das Aufrauen der Oberflächen bei einer SIMS-Analyse von empfindlichen Proben wie organischen Dünnschichten zu vermeiden, wurde ein Probenhalter entwickelt, der die Probe während des Sputtervorgangs schnell rotiert, so dass Tiefeninformationen nicht verloren gehen.^[315]

Ein weiterer Fortschritt, der insbesondere in der organischen und Biochemie eine Rolle spielt, ist die Entwicklung von leistungsfähigen Gas-Cluster Quellen (englisch: *gas cluster source*, kurz: GSC). Dadurch wird die zerstörungsfreie Analyse empfindlicher Schichten möglich.^[316]

Durch die Kombination mit einem optimierten Massenspektrometer ist die Kombination höchster Massenauflösung (> 250000) und höchster Massengenauigkeit ($< 1 \text{ ppm}$) zugänglich.^[317,318]

Aufbau

Der Aufbau eines SIMS-Instrumentes besteht aus einer Hockvakuumkammer mit drei unterschiedlichen Bereichen: Primärionenquellen, Analysator und Detektor.^[277]

In Abbildung 3-7 ist ein solcher Aufbau für ein SIMS mit Flugzeitanalysator schematisch dargestellt. Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes handelt es sich um ein ToF-SIMS⁴ der Firma IonToF mit integrierter softwaregesteuerter Vakuumkontrolleinheit (englisch: *vacuum control unit*, kurz VCU).

Die VCU wird sonst nur im neueren Modell ToF-SIMS⁵ verbaut. Daher ist die Steuerung des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes wie die eines ToF-SIMS⁵, die instrumentelle Ausstattung ist jedoch die eines ToF-SIMS⁴. Diese Art der technischen Aufrüstung kann auch mit anderen Neuentwicklungen vorgenommen werden.^[319]

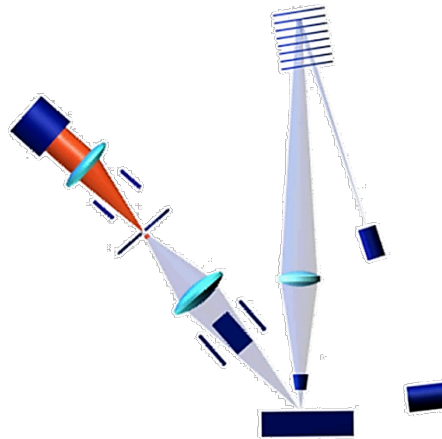


Abbildung 3-7: Aufbau eines SIMS-Instrumentes mit ToF-Einheit.^[320]

Wie in Abbildung 3-7 erkennbar ist, besteht ein ToF-SIMS-Instrument aus zwei Ionenkanonen, einer Elektronenkanone und einer ToF-Einheit. Die Herzstücke des ToF-SIMS stellen die beiden Primärionenkanonen dar.

Hierbei wird zwischen der Analyse- und der Sputterkanone unterschieden. Auf Details des jeweiligen Aufbaus wird später genauer eingegangen.

Das in dieser Arbeit verwendete ToF-SIMS besteht aus drei durch Schleusen voneinander getrennten Vakuumkammern. Die äußerste Kammer, das *Loadlock*, ist mit einer Tür versehen und dient dem Einschleusen des (beladenen) Probenhalters. Vom *Loadlock* wird der Probenhalter mit zwei magnetisch gelagerten Probenarmen durch die erste Schleuse in die *Prep*-Kammer überführt.

Aktuell ist diese Kammer ungenutzt. Hier könnte der Anbau einer weiteren Analysemethode, wie zum Beispiel einem fokussierten Ionenstrahl-Transmissionselektronenmikroskops (englisch: *focused ion beam transmission electron microscope*, kurz: FiB-TEM) erfolgen.

Von der *Prep*-Kammer gelangt der Probenhalter über die zweite Schleuse in die Analysekommer, die *Main*. Senkrecht zur Probenebene ist der Flugzeit-/ToF-Analysator installiert.

In einem Winkel von jeweils 45° sind rechts und links vom Probenhalter die beiden Primärionenquellen installiert. Eine niederenergetische Elektronenkanone, die *Flood Gun*, ist ebenfalls seitlich und in einem Winkel von 30° zum Probenhalter angebracht. Durch sie wird die Analyse sehr schlecht leitender Materialien ermöglicht. Leitet eine Probe nicht oder sehr schlecht, lädt sie sich durch den Beschuss mit Ionen auf. Das behindert das Austreten von Sekundärionen und mindert dadurch die Auflösung. Werden niederenergetische Elektronen über die Probe geleitet, sorgen diese dafür, dass die Aufladungen neutralisiert werden und die Sekundärionen ungehindert aus dem Material austreten können. Details zu den einzelnen Elementen des ToF-SIMS werden in den folgenden Abschnitten gegeben.

Messprinzip

Das in Abbildung 3-8 dargestellte allgemeine Messprinzip der SIMS-Methode basiert auf dem Rastern der zu untersuchenden Oberfläche mit einem Primärionenstrahl. Die auf die Probenoberfläche auftreffenden Primärionen (kurz: PI) übertragen ihre kinetische Energie an die Teilchen der ersten Lage und lösen dadurch eine Stoßkaskade im Material aus. Durch Impulsübertragung erhalten einige Teilchen ausreichend Energie, um aus dem Probenmaterial auszutreten. Diese Sekundärteilchen (kurz SI) erfahren durch die Abziehlinse ein anziehendes Potential, das sie von der Oberfläche absaugt.

Sie werden in ein Flugzeitmassenspektrometer gelenkt und dort anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses aufgetrennt. Die Flugzeiten werden von einem MCP-Detektor detektiert, über einen *time-to-digital-converter* (kurz: TDC) in digitale Signale umgewandelt, und anschließend von einem Computer zu einem Massenspektrum umgerechnet.

Da die aus der Probe austretenden Teilchen sowohl positiv als auch negativ, sowie neutral geladen sein können, ist es möglich, durch die Spannung der Abziehlinse zu beeinflussen, ob positive oder negative Ionen gemessen werden.

Nachdem der erste Primärionen- oder auch Analysestrahl die Oberfläche abgerastert hat, kann die erste Oberflächenlage durch eine zweite Primärionenquelle (Sputterkanone) abgetragen werden. Im Anschluss daran kann erneut die nun freigelegte Schicht abgerastert und ein Massenspektrum aufgenommen werden. Somit kann sukzessive ein Tiefenprofil erhalten werden.

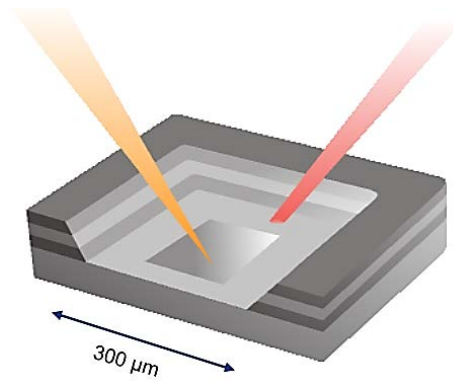


Abbildung 3-8: Messprinzip des ToF-SIMS.^[321]

Da die Interaktion des Analysestrahls mit der Probe, sowie die daraus hervorgehende Stoßkaskade innerhalb des Probenmaterials wesentlich für die Analyse sind, werden im Folgenden die Prozesse, die während der Stoßkaskade in der Probe ablaufen, näher erläutert. (Abbildung 3-9).

Bevor der Primärionenstrahl auftrifft, befindet sich die Probe in einem unveränderten Zustand (a). Die Einschlags-Energie wird über eine Stoßkaskade auf verschiedene Atome der Oberfläche übertragen. Diese energiereicheren Atome bilden einen Atomverband, der sich noch im Gitterverband der Oberfläche befindet. Die Ladung des Verbandes ergibt sich als Summe der eingetragenen Ionen (b).

Das zu emittierende Teilchen entfernt sich ein kleines Stück von der Oberfläche, sein Ladungszustand ist noch nicht endgültig, da noch eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen der Probe und dem Sekundärteilchen besteht (c).

In einem letzten Schritt befindet sich das Sekundärteilchen sehr weit von der Oberfläche entfernt, so dass keine weitere Interaktion mit der Oberfläche möglich ist. Die Stelle, aus der emittiert wurde, bleibt beschädigt (d).^[276] Vereinfacht kann die Wechselwirkung zwischen Analysestrahl und Probe als Interaktion eines einzelnen Primärions mit der Probenoberfläche betrachtet werden.

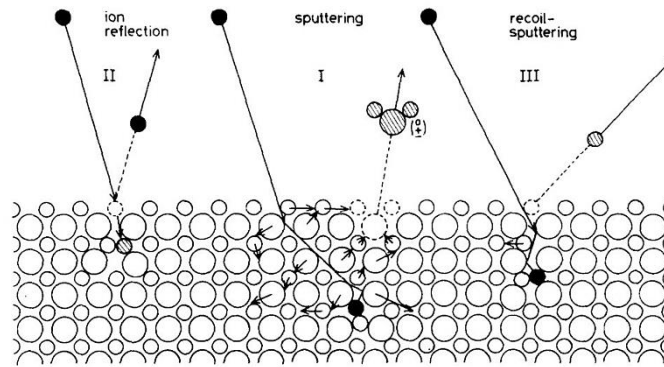


Abbildung 3-9: Ablauf einer Stoßkaskade nach Primärionenbeschuss.^[276]

Durch die Übertragung der kinetischen Energie des Primärions auf die Oberfläche, bleibt ein Bereich im Umkreis der Einschlagstelle in einem veränderten Zustand. Hier können drei verschiedene ineinander übergreifende Zonen unterschieden werden, die in Abbildung 3-10 skizziert sind:^[276]

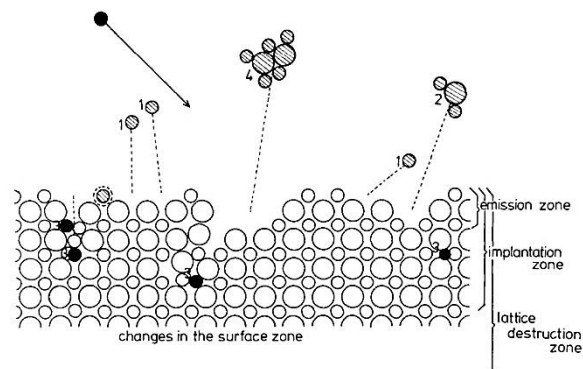


Abbildung 3-10: Verschiedene Zustände der Oberflächenveränderung nach Primärionenbeschuss.^[276]

Auf Grund der Emission von atomaren und molekularen Teilchen gehen Oberflächenatome aus der Emissionszone verloren (a). Primärionen und zurückgestoßene Oberflächenatome werden implantiert (b). Veränderungen in der Gitterstruktur der oberflächennahen Schicht, wie zum Beispiel Defekte oder Amorphisierung finden statt (c). Alle diese Prozesse laufen in unter 10^{12} Sekunden ab.^[276]

Messmodi und experimentelle Bedingungen

In SIMS-Experimenten wird grundsätzlich zwischen statischen und dynamischen Bedingungen unterschieden. Statisches SIMS zeichnet sich dadurch aus, dass die Aufnahme der Massenspektren auf einer sehr kleinen Zeitskala abläuft, im Vergleich zur Zerstörung der Oberfläche. Dies wird durch sehr geringe Primärionenströme realisiert.

In Tabelle 3-1 sind die Lebensdauern einer Oberflächenmonolage t_{OM} als Funktion der PI-Strahlflussdichte gezeigt (nach ^[278]).

Folglich eignet sich statisches SIMS überwiegend für die zerstörungsfreie Aufnahme von Massenspektren. Zerstörungsfrei bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Probe mit Ausnahme der analysierten Monolage intakt bleibt. Dabei weist die Methode eine sehr hohe Empfindlichkeit für Isotope und eine große Anzahl an Elementen und Verbindungen auf, sowie eine hohe laterale Auflösung auf Grund der Emission von Clusterionen (siehe auch Abbildung 3-10 *Teilchen 4*).

Dynamisches SIMS hingegen zeichnet sich durch hohe Stromdichten der Primärionenquellen aus und wird daher für die Analyse der Zusammensetzung eines Materials als Funktion der Probendicke eingesetzt.^[276,278]

Tabelle 3-1: Lebensdauern einer Oberflächenmonolage als Funktion der PI-Strahlflussdichte.

I_{PI} / Acm^{-2}	t_{OM} / s
10^{-5}	16
10^{-7}	1600
10^{-9}	1.6×10^5
10^{-11}	1.6×10^7

Laut BENNINGHOVEN et al.^[277] kann SIMS für vier grundsätzlich verschiedene Modi operantem eingesetzt werden: Die **großflächige Oberflächenanalyse** wird genutzt, um mit hoher Massenauflösung die chemische Zusammensetzung der obersten Monolagen eines Festkörpers möglichst zerstörungsfrei zu ermitteln. **Oberflächen-Bildgebung und kleinstflächige Analyse** wird durch die Minimierung des Primärionenstrahl-Durchmessers möglich gemacht. Der optimierte PI-Strahl beeinflusst durch seinen minimierten Durchmesser die laterale Verteilung der SI-Emission und dadurch die laterale Auflösung.

Bei kleinen Oberflächenbereichen ist es möglich, lokale **Tiefenprofile** aufzunehmen. Dafür werden viele Monolagen der Oberfläche in kurzer Zeit durch einen gepulsten Primärionenstrahl abgetragen (dynamisches SIMS). Auf Grund des Schadens, der vom Strahl induziert wird (englisch: *sputter induced damage*), ist es unter diesen Bedingungen nicht möglich, molekulare Informationen von der Probe zu erhalten.

Da SIMS sehr kleine Mengen an Substanzen detektieren und identifizieren kann, findet es weiterhin auch Anwendung im Bereich der **Spurenanalyse**.^[277]

Die Wahl der Messbedingungen kann entscheidend für das Ergebnis der Analyse sein. Daher ist es beispielsweise wichtig, im Voraus zu wissen, ob positive oder negative SI detektiert werden sollen. Da die Polaritäten im Zusammenhang mit der Sputterausbeute stehen, kann die korrekte Wahl der Polarität die gemessenen Intensitäten deutlich beeinflussen.

Besteht überwiegendes Interesse darin, Metalle zu untersuchen, sollte positive Polarität gewählt werden. Liegt das Interesse eher bei Nichtmetallen oder Metalloiden, bietet sich die negative Polarität an.^[321] Auf die gleiche Art und Weise ist die Wahl des Sputterions entscheidend. Für anorganische Proben bieten sich sowohl Sauerstoff- als auch Cäsiumionen als Sputterspezies an, wobei erstere das bessere Ergebnis mit positiven SI erzielen und Cäsiumionen besser für negativ geladene SI sind. Sofern verfügbar, sollte für die Analyse organischer Substanzen eine Argon-Clusterquelle als Sputterquelle genutzt werden.

Steht diese nicht zu Verfügung, bietet es sich an, mit Cäsiumionen als Sputterspezies zu arbeiten, da diese eine geringere Reaktivität aufweisen als O_2^+ und zudem zu einer feineren Tiefenauflösung führen. Wird eine isolierende Probe untersucht, ist es notwendig, eine Ladungskompensation mittels Flood Gun durchzuführen. Details dazu sind im Abschnitt „Ladungskompensation – Flood Gun“ gegeben. Zu guter Letzt können bei der ToF-SIMS Analyse verschiedene Zeitabläufe für die Primärionenstrahlen gewählt werden.^[321]

Im *interlaced mode* ist die zeitliche Abfolge wie in Abbildung 3-11 dargestellt Analysekanone (1-50 ns) – Extraktor (5-10 μ s) – Sputterkanone (80 μ s). Der *non-interlaced mode* hingegen, der sich für Isolatoren anbietet, folgt dem Ablauf [Analysekanone (1-50 ns) – Extraktor (5-10 μ s)] – Wiederholung – Sputterkanone, wie im rechten Teil der Abbildung 3-11 gezeigt.

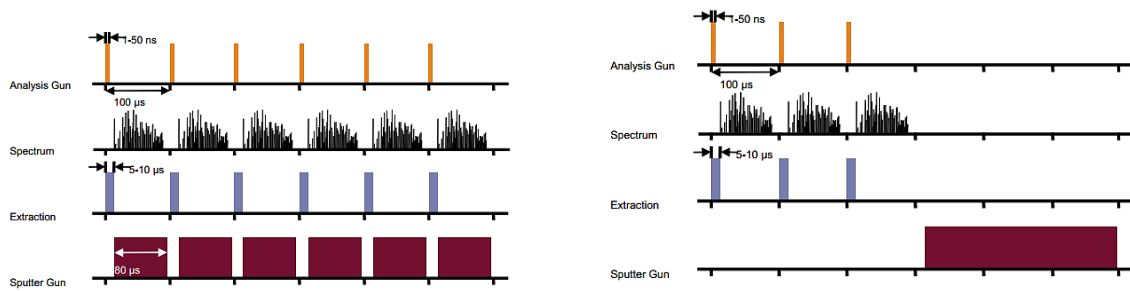


Abbildung 3-11: Zeitabfolge im *interlaced mode* (links) und *non-interlaced mode* (rechts).^[321]

Es wird empfohlen, Massenspektren im *interlaced mode* aufzunehmen und für die Messung von Tiefenprofilen in den *non-interlaced mode* zu wechseln. Weiterhin sind verschiedene Einstellungen der Linsen der Ionenoptiken der beiden Primärionenquellen möglich. Diese werden im Detail im folgenden Abschnitt behandelt.

Primärionenquelle – Analysekanone

Abbildung 3-12 zeigt den schematischen Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Analysekanone. Das komplexe Linsensystem besteht aus Einheiten zur Ionenemission, zum Pulsen, Fokussieren und Rastern des Ionenstrahls. An den Aperturen 1 und 2 ist eine Strommessung möglich. Dies dient zur Qualitätsüberprüfung des Ionenstrahls.

Eventuell auftretende Nebenemissionen können hier vor Start einer Messung identifiziert und behoben werden. Nebenemissionen sind weniger stabil als die Hauptemission und eignen sich daher nicht zur Aufnahme von Tiefenprofilen. Ein wiederholtes Auftreten von Nebenemissionen kann auf die Notwendigkeit eines Emitter-Tausches hinweisen.^[322]

Alle mit „X/Y“ gekennzeichneten Linsen beeinflussen die vertikale beziehungsweise die horizontale Ausrichtung des Ionenstrahls in der Optik. Über eine Zielstrommessung (englisch: *target current*) mit einem Faraday Cup auf dem Probenhalter ist die Gesamtstromdichte des Strahls messbar. Über das *Blanking* (englisch für: Austasten) kann der Strom auf maximale Stromstärke optimiert werden, bevor er auf die Probe gelenkt wird. Der in dieser Kanone verbaute Emitter ist ein Flüssigmetall-Emitter auf der Basis von Bismuth (Bi). Die Analysekanone wird daher häufig mit LMIG (Kurzform für englisch: *liquid metal ion gun*, Flüssigmetall-Ionenkanone) bezeichnet.^[278,323,324]

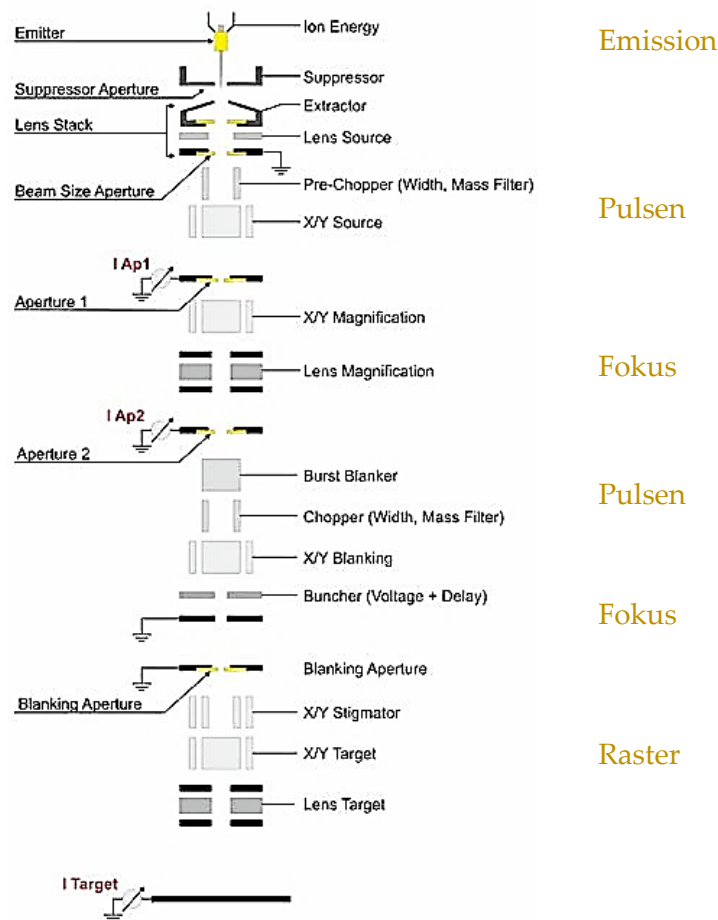


Abbildung 3-12: Schematischer Aufbau einer Analysekanone.^[320]

Die Emission einer LMIG erfolgt wie in Abbildung 3-13 gezeigt: Das Metall befindet sich in einem Reservoir, das von einem Heizdraht durchzogen ist und in einem Wolfram-Haarnadelfilament endet. Der Radius der Filamentspitze ist dabei $< 1 \mu\text{m}$. Die Nadel wird relativ zu dem *Suppressor* (englisch für: Unterdrücker, Dämpfer) zentriert.

Die folgende Linse fungiert als Abziehlinse (englisch: *extractor*), die die Ionen aus dem Bereich des Filaments anzieht. Die idealen Spannungswerte für den *Suppressor* liegen zwischen 300 und 800 V und für den *Extractor* zwischen 8.5 und 10.5 kV.

Durch Aufheizen des Filaments verflüssigt sich das Metall im Reservoir und läuft wie in Abbildung 3-13 dargestellt, das Filament entlang bis zur Spitze. Die an das Filament angelegte Spannung (In der Software bezeichnet als: *ion energy*) beträgt im hier beschriebenen Fall 25 kV. Durch die spitz zulaufende Form des Filaments und die Zentrierung der Nadelspitze im *Extractor*, verformt sich der flüssige Metallfilm in Richtung des *Extractors* und bildet einen TAYLOR-Konus (englisch: *taylor cone*), sowie einen Plasma-Ball an der Spitze aus.

Experimentelle Methoden

Auf Grund der starken elektrischen Felder, die auf die Spitze des Filaments wirken, werden Primärionen aus dem Plasmaball heraus gezogen und in die Optik beschleunigt.

Die auf diese Art und Weise erzeugten Ionenstrahlen besitzen die höchste Strahlkraft (ca 10^{10} Am⁻²Sr⁻¹) und können somit im Vergleich zu anderen in der Massenspektrometrie verwendeten Emittern (*electron impact ionization* (kurz: EI, englisch für Elektronenstoß-ionisation), Plasma-, Oberflächenionisationsquellen) die höchste räumliche Auflösung erzielen.^[278]

Es ist an dieser Stelle zu betonen, dass es sich bei der Emission aus einer LMIG nicht um Elektrospray-Ionisation (englisch: *electro-spray ionisation*, kurz ESI) handelt, sondern um Feldemission in einem Feldstärke-Bereich, in dem der TAYLOR-Kegel stabil ist.

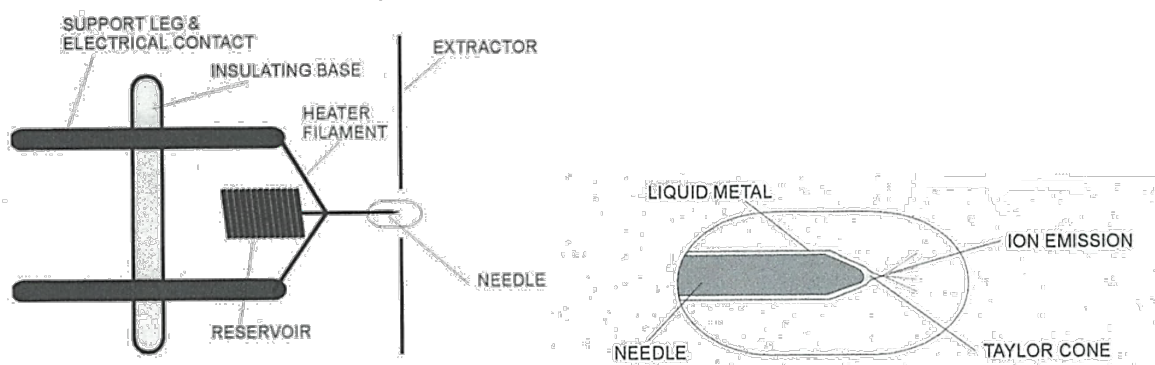


Abbildung 3-13: Emission eines LM-Emitters. Links: Schematischer Aufbau, rechts: Detailansicht des TAYLOR-Konus.^[278]

Ein Pulsen des Ionenstrahls wird mit Hilfe von Ablenkplatten (englisch: *deflection plates*) erreicht. Der Bi-Ionenstrahl enthält eine Vielzahl an Clusterionen X_n^q (n = Anzahl der Atome, q = Ladung des Ions). Der Nutzer kann bei dem in dieser Arbeit verwendeten ToF-SIMS zwischen drei verschiedenen Bismuth-Spezies wählen: Bi^+ , Bi_3^+ und Bi_3^+ . Die Auswahl wird über einen WIEN-Filter realisiert, dessen Aufbau in Abbildung 3-14 gezeigt ist.

Ein WIEN-Filter ist ein aus zwei pulsierenden Systemen bestehender Massenfilter. Die Systeme werden als *Pre-Chopper* und *Chopper* (englisch für: abschneiden, kürzen) bezeichnet. Entsprechend seines Namens, trennt der *Pre-Chopper* ein kurzes Ionenpaket aus dem kontinuierlichen Ionenstrahl heraus. Alle in diesem Paket enthaltenen Ionen gleicher Ladung weisen die gleiche Energie auf.

Auf Grund ihrer verschiedenen Massen weisen aber nicht alle Spezies die gleiche Geschwindigkeit auf. Nur die Pakete mit der dem eingestellten m/z -Verhältnis entsprechenden Geschwindigkeit dürfen den *Chopper* passieren.^[320]

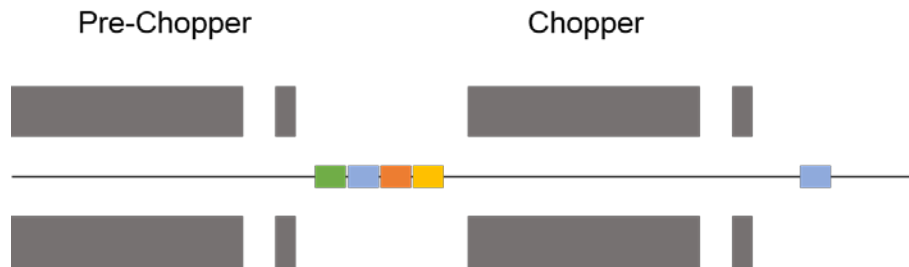


Abbildung 3-14: Aufbau und Funktionsweise eines WIEN-Filters mit Pre-Chopper und Chopper (adaptiert nach ^[320]).

Nachdem die Ionen durch den WIEN-Filter massenselektiert wurden, müssen sie weiter gebündelt werden, um kurze Primärionenpulse zu gewährleisten. Dies geschieht durch den *Buncher* (englisch für: bündeln). Die ursprüngliche Pulsbreite von ca 20-50 ns wird hier auf weniger als 1 ns gebündelt. Kurze PI-Pulse sind unverzichtbar, soll eine gute Massenauflösung erzielt werden.^[278]

Das Bündeln des Strahls hat allerdings eine Verbreiterung der Energieverteilung der Ionen im Strahl zur Folge. Diese macht den Strahl empfindlich für Aufweitungen durch die Ionenoptik, wodurch der Strahldurchmesser vermindert wird. Auf diese Weise ist es nicht möglich, bei einer Analyse gleichzeitig hohe räumliche Auflösung in Kombination mit hoher Massenauflösung zu erzielen. Wie in Abbildung 3-12 gezeigt, beeinflussen zwei Parameter das Verhalten des *Bunchers*: Seine Verzögerung (englisch: *delay*) und die angelegte Spannung.^[278]

Eine weitere wichtige Größe zur optimalen Fokussierung des Primärionenstrahls stellt der Spannungswert an der Linse *lens source* dar. Dieser wird zusammen mit der *Extractor*-Spannung verändert, um eine optimale Einstellung der Optik zu erhalten. In dieser Arbeit lag der Spannungsbereich für *lens source* zwischen 3.2 und 3.3 kV. Wird der Strom an Apertur 1 betrachtet, sollte dieser in x-Richtung ein Rechteck, in y-Richtung ein Dreieck mit maximaler Amplitude aufweisen. Durch Variation des Spannungswertes von *lens source* wird dieser Strom optimiert. Dabei reicht es in der Regel aus, den Strom für die x-Richtung zu maximieren.

Der mit einer LMIG erreichbare Strahldurchmesser beträgt $< 0.1 \mu\text{m}$. Die Qualität des Strahls wird dabei durch den Massenfilter, die Pulsdauer der PI, der Anzahl an PI in einem Puls, sowie der Fokussierung des Strahls geprägt.^[277,280]

Je nach eingestellter Strahlfokussierung lassen sich beliebige Strahlintensitäten erzielen. Diese weisen unterschiedlich hohe laterale beziehungsweise Tiefenaufösungen auf und eignen sich daher für verschiedene spezielle Anwendungen. Wie in Abbildung 3-15 dargestellt, werden fünf verschiedene Fokus-Einstellungen (englisch: *setting*) unterschieden: *bunched* (BU), *high current (hc)-bunched* (HCBU), *burst-alignment* (BA), *collimated* (Coll), sowie *collimated burst alignment* (CBA). Für die Aufnahme von Massenspektren und Tiefenprofilen, wie sie in dieser Arbeit vorgenommen wurden, eignet sich die HCBU-Einstellung am besten. Dabei ist die laterale Auflösung zwar minimal, aber es werden ein hoher PI-Strom, sowie eine hohe Massenauflösung erzielt.^[325]

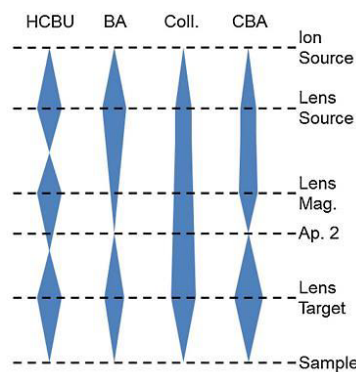


Abbildung 3-15: Skizze der verschiedenen Fokus-Einstellungen.^[325]

Primärionenquelle – Sputterkanone

Die zweite Primärionenquelle, die Sputterkanone, ist im Fall des in dieser Arbeit verwendeten ToF-SIMS-Gerätes eine Kanone mit zwei verschiedenen Emitttern. Eine solche Kanone wird als duale Sputterkanone (englisch: *dual sputter column*, kurz: DSC) bezeichnet. Abbildung 3-16 enthält eine Skizze des Aufbaus. Die DSC enthält einen Cäsiumionen-Emitter, sowie eine Sauerstoffionen-Quelle. Die jeweilig zugrunde liegenden Emissionsvorgänge unterscheiden sich.

Im Falle des Cäsiumemitters handelt es sich um eine Oberflächenionisation des verwendeten Materials. Dafür wird das Trägerfilament, in diesem Fall Iridium, erwärmt, wodurch es zu einer thermisch stimulierten Emission des adsorbierten Cäsiummaterials kommt. So wird eine Cs^+ -Emission mit geringer Energieverteilung erreicht.

Auf Grund der Möglichkeit einer sehr geringen Ionendosis wird die Cäsium-Sputterkanone sehr gerne zur Untersuchung von Halbleitern und Schichtsystemen genutzt. Strahlintensitäten im Bereich größer $10^6 \text{ Am}^{-2}\text{Sr}^{-1}$ können erzielt werden.^[278]

Werden stattdessen Sauerstoffionen O_2^+ als Sputterspezies gewünscht, werden diese über Elektronenstoßionisation erzeugt. Dabei wird ein Elektronenstrahl hoher Stromdichte dazu genutzt, das O_2 -Gas zu ionisieren. Die Elektronen werden von einem beschichteten Iridium-Filament thermisch emittiert und entsprechend beschleunigt, um ausreichend Energie für die Ionisation aufweisen zu können. Der auf diese Weise erzeugte Primärionenstrahl kann kinetische Energien zwischen zwei und 40 keV besitzen.^[278]

Die Strahlintensität ist offensichtlich abhängig von der Menge des ionisierten Gases. Allerdings besteht zwischen dem ionisierten Gasvolumen und einer verbesserten Auflösung kein linearer Zusammenhang. Aus Konstruktionsgründen, ist es notwendig, die O_2^+ -Ionen über eine 90° -Ablenkungseinheit auf die Probe zu fokussieren. Der erhaltene Strahl kann auf Durchmesser $< 5 \mu\text{m}$ fokussiert werden.^[277]

Wie in Abbildung 3-16 dargestellt, wird die Ablenkungseinheit außerdem zur Erzeugung von massenseparierten Primärionen-Pulsen genutzt. Der dargestellte Cs-Pulser ist baugleich zu dem in der LMIG verwendeten *chopper*.

O_2^+ -Ionen sind sehr reaktive Sputterspezies und weisen wie die Cs^+ -Ionenstrahlen eine hohe Einschlagsenergie beim Auftreffen auf die Probe auf.

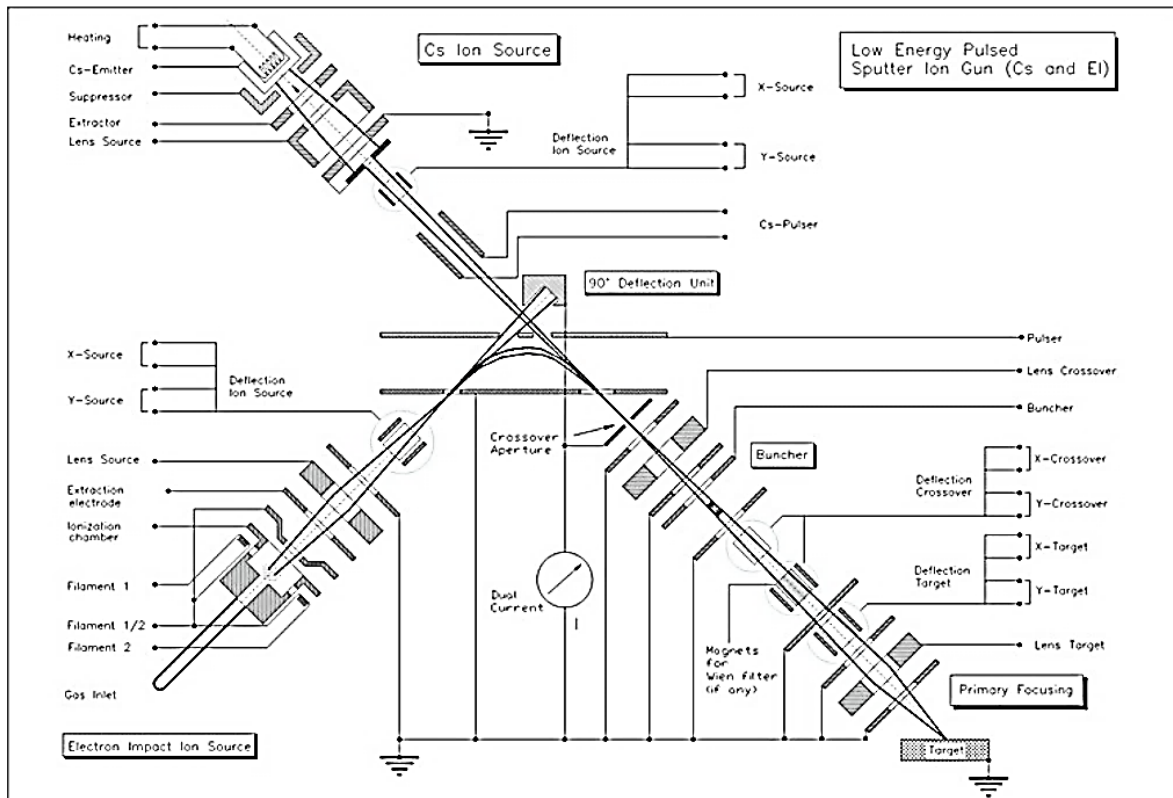


Abbildung 3-16: Schematischer Aufbau einer DSC-Kanone.^[320]

Durch das zunehmende Interesse an anorganisch-organischen Schichtsystemen, wie in OLEDs^[285,286,295] oder auch an Bioimaging^[293,294], ist in der SIMS-Forschung die zerstörungsfreie Profilierung von Proben in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.

Ladungskompensation – Flood Gun

Wie bereits angeklungen, tritt bei der Untersuchung von isolierenden Materialien oder Schichtsystemen, bei denen sich die Schichten in ihrer Leitfähigkeit deutlich voneinander unterscheiden, eine positive Aufladung der Oberfläche auf. Dabei schirmt die durch den Beschuss mit (positiven) Primärionen hervorgerufene Ladung die Oberfläche gegen weitere ankommende Primärionen ab.

Um eine gute Auflösung zu erreichen, ist es notwendig eine Kompensation dieser positiven Aufladung vorzunehmen. Für diese Zwecke ist das ToF-SIMS mit einer niederenergetischen Elektronenkanone, der *Flood Gun*, ausgestattet.

Durch das Spülen der Oberfläche mit Elektronen werden lokal auftretende Aufladungen neutralisiert, so dass die Sputterausbeute nicht einbricht. Da die Aufladungen mit dem Probenmaterial und lokal auf dem Material variieren, ist es notwendig, die Einstellungen zur Ladungskompensation vor jeder Messung erneut zu überprüfen.^[321]

Wie in Abbildung 3-17 dargestellt, ist es wichtig, den Reflektor des Analysators auf die Ladungskompensation einzustellen. Dies geschieht durch Veränderung der Reflektorspannung. Die optimale Ladungskompensation wird erreicht, wenn das SI-Bild am MCP-Detektor scharf gestellt erscheint.

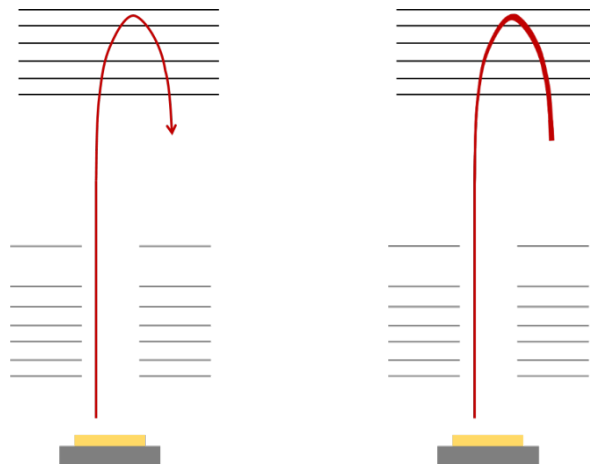


Abbildung 3-17: Darstellung des Reflektors bei angepasster (links) und nicht angepasster Ladungskompensation (rechts) durch die Flood Gun. (adaptiert nach ^[320]).

Sollen negative Sekundärionen detektiert werden, muss sehr vorsichtig mit der Verwendung der Elektronenkanone vorgegangen werden.

Da Elektronen ebenfalls eine negative Ladung aufweisen, werden auch sie leicht vom *Extractor* in den Analysator abgezogen und können so am Detektor schwere Schäden verursachen. Bei negativer Polarität sollte daher nach Möglichkeit auf die Verwendung der *Flood Gun* verzichtet werden.^[321]

Probenhalter

Für das in dieser Arbeit verwendete ToF-SIMS stehen zwei verschiedene Probenhalter zur Verfügung, der *Top-* und der *Backmount*. Die Probenhalter unterscheiden sich voneinander dadurch, wie die Proben auf ihnen befestigt werden. Beim *Backmount* können die Proben von der Rückseite des Probenhalters justiert werden. Dafür müssen sie allerdings bestimmte Abmessungen haben und dürfen eine gewisse Dicke nicht überschreiten.

Experimentelle Methoden

Der *Topmount* ermöglicht die Befestigung von Proben mit Maßen im Bereich von Höhe < 2 cm, Breite < 10 cm und Länge < 15 cm. Auf Grund der daraus resultierenden variablen Gesamthöhe von Probenhalter und Probe kann der Probenhalter nicht automatisch gesteuert werden, sondern die Probenpositionen müssen manuell angefahren werden.

Beim *Backmount* hingegen ist eine automatische Ansteuerung der gewünschten Probenposition möglich.

Analysator

In den ersten SIMS Geräten wurden Quadrupol-MS eingebaut, da sie leicht in eine Vakuumapparatur integriert werden konnten. Auf Grund der geringen Transmission und des hohen Informationsverlustes bedingt durch die sequentielle Abfragemethode des Quadrupol-MS sind Flugzeitmassenspektrometer für SIMS interessant. Die in ToF-SIMS-Instrumenten verwendeten ToF-Spektrometer weisen ein eingebautes Reflektron auf. Eine weitere Möglichkeit zur Erfassung der Ionen stellt die magnetische Sektorfeldanalyse dar.^[278]

Flugzeitmassenspektrometer nutzen die Tatsache, dass Teilchen einer Ladung z mit einer höheren Masse bei gleicher Beschleunigung langsamer den feldfreien Raum durchqueren als vergleichbare Teilchen mit einer geringeren Masse. Dies ist in Gleichung 3-8 beschrieben. Dabei beschreiben L die Länge des feldfreien Raums, U_{ac} die Beschleunigungsspannung, t die Flugzeit der Ionen, m die Masse der Ionen und z die Ladungszahl.^[278]

$$t = L \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot z \cdot U_{ac}} \right)^{1/2}$$

umgestellt folgt daraus

$$\frac{m}{z} = 2 \cdot U_{ac} \cdot \frac{t^2}{L^2}$$

Gleichung 3-8: Flugzeit von Teilchen in einem linearen ToF-Spektrometer.

Gleichung 3-8 stellt die Zusammenhänge stark vereinfacht dar. Die reale Flugzeit wird zusätzlich durch die Beschleunigungszeiten respektive –strecken sowie die Initialenergie der Ionen beeinflusst.

Die Qualität des Flugzeitmassenspektrometers wird unter anderem durch die Transmission des Linsensystems und die energetischen und räumlichen Abbildungseigenschaften der Linsen bestimmt.

Die Qualität des Detektors ist dagegen abhängig von der Ansprechwahrscheinlichkeit, der Zeitauflösung, Totzeit, sowie der maximal möglichen Datenverarbeitungsrate.^[277,280]

In den hier beschriebenen ToF-SIMS-Experimenten werden die aus der Probe emittierten Sekundärionen vom *Extractor* aus der Probenebene abgesogen und massensepariert, bevor sie in den Reflektor geleitet werden. Dieser kompensiert die Energieverteilung der SI teilweise (Energie-Fokus), indem diese ein Bremsfeld durchlaufen.

Die auf diese Art und Weise aufgetrennten Sekundärionen werden schlussendlich an einer Detektoreinheit erfasst. Die Einheit setzt sich zusammen aus einem Photokonverter, MCPs, einem Szintillator, einem Photomultiplier, sowie einem Ionenzähler. Die hohe zeitliche Auflösung δt_D wird durch den Ionenzähler bestimmt. ^[277,280]

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta E}{E} \cdot 2 \cdot \frac{\delta t_{PI} + \delta t_D}{\delta t}$$

Gleichung 3-9: Massenauflösung eines linearen ToF-Spektrometers.^[277,280]

Die Massenauflösung eines solchen ReToF-Spektrometers wird dabei, wie in Gleichung 3-9 beschrieben, über die Länge des Primärionenpulses δt_{PI} , der Zeitauflösung δt_D des Detektors, der ursprünglichen Energie ΔE der SI, sowie der Gesamtflugzeit t der Ionen definiert.

Limitierungen

Trotz der vielen Vorzüge, die eine Analyse mittels ToF-SIMS bietet, weist auch diese Untersuchungsmethode Limitierungen auf. Im Folgenden werden die für diese Arbeit wichtigsten Einschränkungen vorgestellt und diskutiert.

Matrix-Effekt

Benninghoven^[276,277,279,280] beschreibt in diversen Reviews zu der von ihm entwickelten Methode auch die Herausforderungen, die eine Analyse mittels ToF-SIMS birgt. Die größte Herausforderung bestand für ihn im sogenannten Matrix-Effekt. Dieser Effekt beschreibt die Abhängigkeit der Sekundärionenemission von der chemischen Umgebung des emittierten Teilchens.^[277,280]

Solange die Umgebungen für die Spezies in der analysierten Oberflächenregion gleich sind, sind auch die Ionisierungswahrscheinlichkeiten gleich und die SI-Emission skaliert nach der Formel von YAMAMURA^[326,327] mit dem Bedeckungsgrad der Oberfläche der entsprechenden Spezies. Ändert sich die chemische Umgebung, führt dies ebenso zu einer Änderung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten. Für quantitative Messungen werden daher Kalibrierungen anhand interner oder externer Standards notwendig.^[277,280]

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit kann weiterhin durch die Implantation des Primärions in die zu analysierende Oberflächenregion (*knock-on implantation*) und anderen Strahlungsschäden, beeinflusst werden. Im statischen SIMS sind diese Effekte laut Benninghoven vernachlässigbar.^[276,277,280] Stattdessen seien Analysen im statischen SIMS durch den zugänglichen Massenbereich, die Massenauflösung, die Empfindlichkeit und die laterale Auflösung des Instrumentes limitiert.

Sputter-induzierter Schaden

Während der Analyse eines Festkörpers mittels ToF-SIMS führt die Interaktion der Primärionenstrahlen, überwiegend des Sputterstrahls, mit der Probe zu einer Veränderung der Oberflächen nahen Lagen.^[278] Die Veränderungen werden durch Strahl induzierte Vermischung (englisch: *beam induced mixing*) und Implantation von Primärionen hervorgerufen.

Die geänderte Probenschicht weist im Vergleich einer unbehandelten Probe eine andere Ordnung und Struktur auf. Amorphisierung sowie Oxidation des Probenmaterials wurde mehrfach beobachtet.^[328,329] Dies kann je nach Beschaffenheit der Probe Auswirkungen im Bereich von Nano- bis Mikrometern haben und beeinflusst so maßgeblich die mögliche Tiefenauflösung und Genauigkeit der Messung. Daher ist es wichtig, die Messparameter dem Probenmaterial entsprechend zu wählen.

Der Sputter-induzierte Schaden beim Bombardement weicher Proben wie beispielsweise organischer Schichten oder Polymeren mit einer reaktiven Sputterspezies wie O_2^+ , nimmt größere Ausmaße an, als bei der Analyse harter Proben wie Kristallen oder Gläsern. In manchen Fällen ist der induzierte Schaden an der Oberfläche höher als der Informationsgrad über die Zusammensetzung der ersten Lagen.^[330–333]

Für die Analyse von weichen, sehr dünnen Materialien bietet sich daher die Verwendung von Cluster-Quellen an, bei denen die Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial minimiert sind.^[277,278,330,331] Ein Cluster-Projektil hat eine viel geringere Eindringtiefe in das Material, da sich die Energie auf die einzelnen Atome des Clusters verteilen und es in diese Einzelatome zerfällt, sobald es auf die Oberfläche auftrifft.^[316,323,331,333,334]

Die Interaktion der Primärionenstrahlen mit der Probenoberfläche ist Gegenstand aktueller Forschung.^[335–337] Unter anderem wird mittels Molekulardynamik (englisch: *molecular dynamics*, kurz: MD) -Simulationen der Einfluss der Strahlenergie und des Einfallwinkels auf das Verhalten der Probenoberfläche untersucht. Eine weitere Form der Strahl-induzierten Schäden an Proben stellt die Veränderung der Probenoberfläche durch Elektronenbestrahlung dar.^[338–341] Das Maß der Auswirkungen lässt sich über die kinetische Energie der auftreffenden Teilchen beeinflussen.

Präferentielles Sputtern

Durch die Interaktion der Primärionenstrahlen mit der Probe und die dadurch hervorgerufene Strukturänderung der Probenoberfläche, wird auch eine Veränderung der Transformationswahrscheinlichkeiten der einzelnen Spezies induziert. Dadurch verändern sich die Sekundärionenemission, sowie die SI-Ausbeute der einzelnen Spezies. Der daraus resultierende Effekt der durch Sputtern veränderten SI-Emission einzelner Oberflächenspezies wird als präferentielles Sputtern (englisch: *preferential sputtering*) bezeichnet.

Welche Folgen dies im Einzelnen für die entsprechenden Proben hat und wie diese abgeschätzt werden können, wurde von KELLY^[342] detailliert beschrieben. Präferentielles Sputtern hat Auswirkungen auf die Tiefenauflösung und führt dazu, dass eine Quantifizierung der ToF-SIMS Profile nicht ohne Referenzmessung möglich ist.^[276,343,344]

Auflösung

Die Auflösungen eines ToF-SIMS-Profils werden nicht nur durch die instrumentellen Gegebenheiten des Gerätes bestimmt. Die Beschaffenheit der Probe und die chemische Identität der Primärionenstrahlen, sowie deren Interaktion miteinander spielen ebenfalls eine entscheidende Rolle. Eine Möglichkeit, die Auflösungen zu verbessern, besteht in der Verwendung anderer Fokusbedingungen für die Primärionenstrahlen.^[325]

Massenauflösung

Die Massenauflösung wird durch die Auflösung des Detektors, den untersuchten Massenbereich und die verschiedenen Interaktionseffekte zwischen PI-Strahl und Probe beeinflusst.^[276,280] Typischerweise liegt die Massenauflösung für SIMS-Detektoren im Bereich von 10^3 bis 10^4 .^[278] Hierbei ist der beliebig große Bereich erfassbarer Massen von Nachteil, wie im Folgenden erklärt wird.

Neben dem oben bereits beschriebenen Matrixeffekt spielt die dynamische Bandbreite (englisch: *dynamic range*) des Gerätes eine große Rolle für eine hohe Massenauflösung. Da jede Masse in dem für die Analyse ausgewählten Massenbereich erfasst wird, werden auch solche Massen aufgespürt, die für die Analyse nicht relevant sind. Bereits geringe Anteile dieser Massen werden unter dem Begriff des Hintergrundniveaus zusammengefasst. Restgas-Kontaminationen der Analysekammer, Memory-Effekte in der Detektoreinheit und Verunreinigungen im Probenbereich sind typische Quellen für das Hintergrundniveau.^[278,330]

Die dynamische Bandbreite eines ToF-SIMS-Instrumentes definiert sich als Differenz zwischen den Konzentrationen der Oberfläche und dem konstanten Hintergrundniveau.

Tiefenauflösung

Analysemethoden, die wie SIMS auf der Entfernung von Material durch Sputtern basieren, leiden unter dem Problem, dass sie Verluste in der Informationstiefe der SI hinnehmen müssen, die durch Sputter-induzierte Prozesse verursacht werden.^[335,345] Dies äußert sich beispielsweise in einem Verschmieren ursprünglich scharfer Kanten in Tiefenprofilen.^[345] Ein Versuch dieses Problem zu beheben besteht in der Reduzierung der Energie des PI-Strahls.^[337,346] Mit dem in dieser Arbeit verwendeten ToF-SIMS lässt sich eine Tiefenauflösung im Nanometer-Bereich erzielen.

Auch der Extremfall der Energiereduktion wurde mit der Entwicklung des *zero-energy SIMS* (englisch für „SIMS ohne Energie“) bereits ausprobiert. Diese in der Gruppe um VANHOVE entworfene Methode basiert auf der lokalen Entfernung von Material durch Elektronenstrahl-Ätzen. Die dabei entstehenden flüchtigen Teilchen werden durch Laser ionisiert und ihre Massen detektiert.^[335]

Die Veränderung der obersten Probenlagen bleibt auch bei verringerten Strahl-Energien ein Problem.^[335,337] Laut MAGEE^[347] beeinflussen zwei Faktoren des Sputterprozesses die Tiefenauflösung des Profils: Atomare Vermischungseffekte und nicht-einheitliches Sputtern durch inhomogene Primärionenstrahlen.

Die atomaren Vermischungseffekte resultieren aus der Interaktion des PI-Strahls mit der Probe. Dabei unterscheidet MAGEE zwei verschiedene Arten der Vermischung: Rückstoß-Implantation (englisch: *recoil implantation*) und eine Homogenisierung des Probenmaterials auf Grund von Stoßkaskaden-Mischung (englisch: *cascade mixing*).^[347]

Laterale Auflösung

Die laterale Auflösung ist abhängig vom Signal-zu-Rausch Verhältnis. Dieses wird wiederum durch die instrumentellen Gegebenheiten und Einstellungen, sowie die Probeneigenschaften bestimmt.^[348] Eine optimierte Fokussierung der Primärionenstrahlen führt in vielen Fällen zu einer Verbesserung der lateralen Auflösung.^[325], meist aber unter Verlusten in der Tiefenauflösung. Daher ist es immer noch ein hochinteressantes Thema in der SIMS-Forschung, beide Auflösungen gleichzeitig maximieren zu können.^[308,317]

Sputterausbeuten

Die Peakintensitäten der SI der analysierten Probe sind durch die maximal möglichen Sputterausbeuten (englisch: *sputter yield*) bestimmt. YAMAMURA definiert die Sputterausbeute als Größe, die ein Element, dessen Dichte, die genutzte Primärionenspezies, die Strahlenergie und den Einfallswinkel berücksichtigt.^[326,327]

Der resultierende Wert der Sputterausbeute gibt eine gute Einschätzung der Erosionsrate während der Tiefenprofilierung.^[320,326,327] Zusätzlich zu den experimentellen Bedingungen hängt die gemessene Ausbeute auch von der Effizienz des Detektors ab.^[340,341] Diese wiederum wird durch die Kenngrößen der verwendeten MCPs limitiert und hängt ihrerseits wieder von der Sekundärionen-Zusammensetzung, kinetischen Energie und Masse ab.

Verluste in Sputterausbeuten können auch auf sogenannte Übergangseffekte (englisch: *transient effects*) zurückgeführt werden.^[349,350] Diese Effekte können durch Konzentrationsvariationen der untersuchten Spezies in der Probe, sowie durch Charge-Transfer-Prozesse in der Probenoberfläche hervorgerufen werden.^[349,350]

Normierung

Wie bereits beschrieben, ist für eine aussagekräftige Auswertung der aufgenommenen Tiefenprofile eine Quantifizierung der Daten notwendig. Meist werden für die vollständige Quantifizierung zusätzliche Informationen, wie Schichtdicken und Profiltiefen benötigt. Um die Diffusionskoeffizienten für die beobachteten Transportprozesse mit Hilfe numerischer Simulationen berechnen zu können, wurden die entsprechenden Daten normiert.

Im Fall der Profile, die durch Langzeitbestrahlung mit Ionen erzeugt wurden, sind prinzipiell zwei Normierungen denkbar. Wie Anke MAGER im Rahmen ihrer Arbeit in der AG WEITZEL zeigen konnte, ist zum einen die Normierung auf eine konstante Ladungsträgerdichte und zum anderen die Normierung auf eine konstante Teilchenzahldichte sinnvoll. Diese Unterscheidung wird dann wichtig, wenn unterschiedlich stark geladene Teilchen (einfach versus zweifach geladen) am Transportprozess teilnehmen.^[351]

3.3 Oberflächen-Profilometrie

Zur Bestimmung der Rauigkeit der synthetisierten Proben, sowie der Tiefe der ToF-SIMS-Krater wurde ein Oberflächen-Profilometer DekTak 3ST der Firma Bruker^[352] verwendet. Indem eine Nadel über die zu profilierende Oberfläche fährt, sind minimale Höhenunterschiede bis zu 10 Å messbar. Die Nadel ist an einem Probenarm fixiert, der die Bewegung der Nadel an einen linear-variablen differentiellen Transformer (englisch: *linear variable differential transformer*, kurz: LVDT) weitergibt. Der Transformer wandelt die mechanischen Bewegungen der Nadel in elektronische Signale um. Durch einen Analog-Digital-Wandler (kurz: AD-Wandler) können diese Signale auf dem PC grafisch dargestellt werden.^[352]

Die in dieser Arbeit verwendeten Rechenfunktionen des DekTak waren die durchschnittliche Probenhöhe (englisch: *average sample height*, kurz: ASH) sowie die quadratisch gemittelte Rauigkeit der Oberfläche R_q .^[352] Unter der Annahme einer konstanten Sputterraten können durch Kenntnis der Gesamtkratertiefe die ToF-SIMS-Profile tiefennormiert werden (Überführung Sputterzeit in Nanometer).

3.4 Sputter Coater

Um Oberflächen mit einem (Metall-) Film variabler Dicke überziehen zu können, wurde in den 80er und 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Methode der Sputterbeschichtung (englisch: *sputter coating*) entwickelt und optimiert.^[353,354] Das im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehende Gerät ist ein ACE 600 Sputter Coater von Leica.^[355] Die genutzten Metalle waren Gold, Chrom, Platin und Kupfer. Das Beschichtungsprinzip beruht darauf, dass in der Hochvakuum-Apparatur ein Argon-Plasma im Bereich vor dem Zielmetall (englisch: *target*), mit dem die Probe beschichtet werden soll, gezündet wird. Die energiereichen Ionen aus dem Plasma schlagen Atome und Elektronen aus dem Ziel heraus (sputtern). Die Atome fallen dann auf die Probenoberfläche und bilden dort den gewünschten Metallfilm.^[342]

Obwohl die Methode an sich schon lange bekannt ist, sind noch nicht alle Prozesse vollständig verstanden. Die Methode wird durch niedrige Abscheidungsraten, geringe Ionisationseffizienz des Ziels, sowie starke Aufheizprozesse der beschichteten Probe beschränkt.^[342] Die deponierten Materialien unterscheiden sich in ihrer Haftung und der Fähigkeit, homogene, geschlossene Flächen zu bilden. Viele Metalle tendieren eher dazu, Agglomerate auf der Probenoberfläche zu bilden.^[356–358]

3.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Da für das in dieser Arbeit verwendete Lithium-Vanadium-Phosphat-Glassystem nach Recherche des Autors noch keine Eigenschaften bekannt waren, wurden Richtwerte zur Synthese mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (englisch: *differential scanning calorimetry*, kurz: DSC) bestimmt.

Das Messprinzip basiert auf der Erfassung der Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz. Eine zusätzliche Messung der jeweiligen Absolut-Temperaturen ist ebenfalls möglich. In einem ausgewählten Temperaturbereich werden Probe und Referenz erwärmt und dabei Temperatur-Zeit-Kurven aufgenommen.^[359–361]

Da die Probe eine andere Wärmekapazität als die Referenz aufweist, verlaufen die Kurven unterschiedlich. Ist der Schmelzpunkt erreicht, bleibt die Temperatur der Probe so lange konstant, bis der Schmelzvorgang vollständig ist.

Anschließend verläuft die T-t-Kurve mit veränderter Steigung. Durch Fitten der erhaltenen Kurven ist es möglich, Proben spezifische Parameter wie etwa den Glaspunkt zu ermitteln.^[359–361]

Die Methode der DSC kann nicht nur zur Glaspunktbestimmung genutzt werden, sondern findet interdisziplinär zwischen den Naturwissenschaften vielfältige Anwendung.^[362–364]

3.6 Probenpräparation

In Rahmen dieser Arbeit wurden die Calcium- und Lithium-Vanadium-Phosphat-Gläser selbst synthetisiert. Die Bezeichnung der Gläser lautet Ca_xY beziehungsweise $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$. Dabei gibt x den molaren Anteil des jeweiligen Elementes an, Y steht für das verwendete Alkaliion (Na^+ , K^+ oder Cs^+). Der Phosphatanteil liegt in beiden Glassystemen bei 45 mol-%.

Im Fall der Lithium-Vanadium-Phosphat-Gläser wurden die Zusammensetzungen $x = 0, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ und 55 mol-% hergestellt.

Die Synthese folgt dem Ablauf der klassischen *melt-quenching*-Prozedur. Dafür werden zunächst die Bestandteile grob eingewogen und über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3-2 aufgelistet.

Tabelle 3-2: Edukte zur Glassynthese.

Glas	Verbindung	Formel	Reinheit
Ca_xY	Calciumcarbonat	CaCO_3	99.999%
	Natriumcarbonat	Na_2CO_3	99.999%
	Kaliumcarbonat	K_2CO_3	99.995%
	Cäsiumcarbonat	Cs_2CO_3	99.995%
	Ammoniumdihydrogenphosphat	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	99.999%
$\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$	Lithiumnitrat	LiNO_3	99.99%
	Vanadiumpentoxid	V_2O_5	99.6%
	Diammoniumhydrogenphosphat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\geq 99.99\%$

Die getrockneten Edukte werden heiß in einen Porzellantiegel eingewogen und fein gemörsert. Die fein zerkleinerten Bestandteile werden anschließend für zehn Minuten gut vermischt.

Nach erneutem Mörsern wird die Mischung in einen Platintiegel gegeben und dieser ohne Deckel in einem Kammerofen auf T_1 aufgewärmt. Anschließend wird der Deckel aufgelegt und der Ofen auf eine höhere Temperatur T_2 erwärmt.

In Tabelle 3-3 sind für die synthetisierten Gläser die entsprechenden Temperaturen aufgelistet. Auf dieser Temperatur wird der Tiegel für zwei Stunden durchwärmt. In den letzten zehn Minuten wird der Deckel wieder entfernt. Ein zweiter Kammerofen wird auf eine Temperatur T_3 aufgewärmt.

In einigen Fällen wird die Gussform (GF) aus Edelstahl ebenfalls auf T_3 erwärmt. In Tabelle 3-3 ist dies an entsprechender Stelle vermerkt. Die flüssige Glasschmelze wird in die Gussform gegossen und diese in den Ofen bei Temperatur T_3 gestellt. Für eine Zeit t wird das Glas relaxiert und anschließend mit $3^\circ\text{C} / \text{Minute}$ auf Raumtemperatur gekühlt.

Die vollständig entspannten Gläser wurden an einer Schneidemaschine (Megatome T180, Presi) in ungefähr $1\ \mu\text{m}$ dicke Scheiben geschnitten und an einer Schleifmaschine (Labopol5, Struers) zunächst planparallel geschliffen und anschließend in den Feinheiten $6\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$, $1/4\ \mu\text{m}$ und $1/10\ \mu\text{m}$ poliert und geläppt.

Tabelle 3-3: Temperaturen zur Glassynthese.

Glas	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{Relax}} / \text{h}$	$T_{\text{GF}} / ^\circ\text{C}$
Ca_{20}Na	900	1200	310	15	290
Ca_{30}Na	900	1200	350	15	330
Ca_{40}Na	900	1200	395	15	375
Ca_{30}Cs	900	1200	450	15	420
Li_0V_{55}	950	1280	210	30	260
$\text{Li}_{15}\text{V}_{40}$	950	1280	250	30	310
$\text{Li}_{20}\text{V}_{35}$	950	1280	300	30	360
$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}$	950	1280	300	30	356
$\text{Li}_{30}\text{V}_{25}$	950	1280	300	30	320
$\text{Li}_{35}\text{V}_{20}$	950	1280	300	30	356
$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}$	950	1280	270	30	290
Li_{55}V_0	950	1280	210	30	260

Proben, deren Leitfähigkeit gemessen werden sollte, wurden mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz-Kleber (Loctite) auf eine zwei mm dicke Cu-Platte geklebt. Damit garantiert ist, dass die Probe nicht verkippt aufgeklebt wird, wurden 25.8 μm dicke Glasspacer in die Klebeschicht gegeben. Der Kleber muss anschließend 15 Minuten bei 100 °C im Trockenschrank aushärten. In Abbildung 3-18 ist die Probenpräparation für eine Leitfähigkeitsmessung schematisch dargestellt.

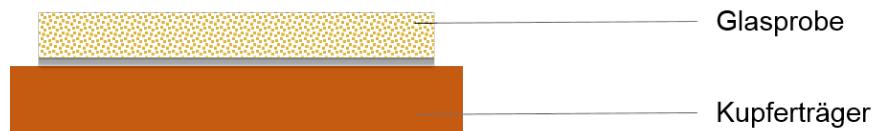


Abbildung 3-18: Probenpräparation für eine Leitfähigkeitsmessung.

Proben, die in einer Langzeitbestrahlung verwendet werden sollten, wurden im Fall der Lithium-Phosphat-Gläser mit einer 100 nm dicken Platinschicht besputtert (Leica ACE 600). Die Langzeitbestrahlungen der Calciumphosphatgläser wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit ebenfalls wie Proben, die zur Leitfähigkeitsbestimmung verwendet wurden, aufgeklebt.

4. Überblick über Messungen und Messparameter

Nachdem die grundlegenden Messprinzipien, die in dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt sind, werden in diesem Abschnitt die einzelnen Projekte dieser Doktorarbeit kurz beschrieben. Die jeweiligen experimentellen Bedingungen sind in Kapitel 5 an den entsprechenden Stellen aufgelistet.

Da über das verwendete D263T-Glassystem Vergleichswerte zur Leitfähigkeit sowohl vom Hersteller als auch aus Arbeiten mit Kationen-BIIT^[13,14] existieren, wurde es auch für das Elektronen-BIIT als erste Probe verwendet. Ziel der Untersuchungen war es dabei, lineare Strom-Spannungs-Kurven zur Leitfähigkeitsbestimmung zu erhalten. Über einen Vergleich mit den Referenzwerten kann so der Machbarkeitsbeweis (englisch: *proof of principle*) erbracht werden. Die gemessenen Daten werden in 5.1 diskutiert.

An diese Testmessungen schließt sich die systematische Untersuchung der Leitfähigkeit des Glases in Abhängigkeit von dem Material der Rückseitenelektrode an (Dieses Projekt erhält die Abkürzung *e@D263T_Me*, dabei bezeichnet Me das verwendete Metall der Elektrode). Hierbei werden in einem ersten Teil Leitfähigkeits- und Langzeitmessungen an Gläsern mit verschiedenen aufgesputterten Metallen (Me = Pt, Au, Cr, Cu) miteinander verglichen. Analoge Messungen wurden ebenfalls mittels Kationen-Bestrahlung durchgeführt. Die untersuchten Proben sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. IU steht dabei für die Aufnahme von Strom-Spannungs-Daten. LTB steht für die Durchführung von Langzeitbestrahlungen. Eine detaillierte Diskussion der in diesem Projekt erhaltenen Ergebnisse findet sich in 5.2.

Tabelle 4-1: Überblick über die im Rahmen des Projektes $e^- @ D263T_Me$ untersuchten Proben.

Bombarder	Glas	Art der Elektrode	IU	LTB
e^-	D263T	Au, 100 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Pt, 100 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Cr, 100 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Cu, 100 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Cu, 2 mm geklebt	+	+
K^+	D263T	Pt	+	+
K^+	D263T	Cu, 2 mm geklebt	+	+
Cs^+	D263T	Cu, 2 mm geklebt	+	+
Cs^+	D263T	Cu	+	+
Cs^+	D263T	Au	+	-
Cs^+	D263T	Cr	+	-
Cs^+	D263T	Pt	+	-

Im zweiten Fall wird der Einfluss der Schichtdicke des Materials auf das Transport-Verhalten am Beispiel der Kupferelektrode untersucht. Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Messungen werden in 5.2 diskutiert. Die untersuchten Proben sind in Tabelle 4-2 aufgelistet.

Tabelle 4-2: Überblick über die im Rahmen der Schichtdickenvariation der Rückseitenelektrode untersuchten Proben.

Bombarder	Glas	Art der Elektrode	IU	LTB
e^-	D263T	Cu, 500 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Cu, 500 nm Folie	+	+
e^-	D263T	Cu, 0.05 mm Folie	+	+
e^-	D263T	Cu, 100 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Cu, 2 mm geklebt	+	+

Nach Abschluss des Projektes zur Untersuchung der Rückseiteneinflüsse wurden Messungen an D263T-Gläsern dieses Mal mit aufgesputterter Vorder- und Rückseite durchgeführt. Die allgemeine Bezeichnung dieser Experimente lässt sich als $e^-@Me_D263T_Me$ abkürzen. Die Diskussion dieser Untersuchungen wird in 5.2 vorgestellt. Dabei steht Me wieder für das verwendete Metall der Rückseitenelektrode. Die in diesem Fall verwendeten Metalle waren Pt, Au, Cu und Cr. Hierbei wurden ausschließlich 100 nm dicke gesputterte Filme verwendet. Wie in Tabelle 4-3 dargestellt, wurden sowohl Leitfähigkeits- als auch Langzeit-Messungen durchgeführt.

Tabelle 4-3 Überblick über die im Rahmen des Projektes $e^-@Me_D263T_Me$ untersuchten Proben.

Bombarder	Glas	Art der Elektrode	IU	LTB
e^-	D263T	Au, 100 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Pt, 100 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Cr, 100 nm gesputtert	+	+
e^-	D263T	Cu, 100 nm gesputtert	+	+

Durch die beiden vorherigen Projekte ist es gelungen, Effekte der Elektronenoptik von tatsächlichen Probeneigenschaften zu unterscheiden, so dass die Analyse unbekannter Proben möglich ist. Daher wurde in einem weiteren Projekt ein neues Glassystem mit der Abkürzung $Li_xV_{55-x}P_{45}$ synthetisiert und untersucht. In diesem Rahmen wurden Leitfähigkeits- und Langzeitdaten an den Gläsern der Zusammensetzung $x = 0, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ und 55 mol-% aufgenommen. Eine Übersicht der gemessenen Proben ist in Tabelle 4-4 gegeben. Die Diskussion der Daten wird in 5.3 vorgenommen.

Tabelle 4-4: Überblick über die im Rahmen des Projektes $e^- @ Li_xV_{55-x}P_{45}_Me$ untersuchten Proben.

Bombarder	Glas	Art der Elektrode	IU	LTB
e^-	$Li_0V_{55}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+	-
e^-	$Li_{15}V_{40}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+	-
e^-	$Li_{20}V_{35}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+	-
e^-	$Li_{25}V_{30}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+	-
e^-	$Li_{30}V_{25}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+	-
e^-	$Li_{35}V_{20}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+	-
e^-	$Li_{40}V_{15}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+	-
e^-	$Li_{40}V_{15}P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	+	-
e^-	$Li_{55}V_0P_{45}$	geklebt auf Cu	+	-
e^-	$Li_0V_{55}P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	-	+
e^-	$Li_{15}V_{40}P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	-	+
e^-	$Li_{20}V_{35}P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	-	+
e^-	$Li_{25}V_{30}P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	-	+
e^-	$Li_{30}V_{25}P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	-	+
e^-	$Li_{35}V_{20}P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	-	+
e^-	$Li_{40}V_{15}P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	-	+
e^-	$Li_{55}V_0P_{45}$	Pt, 100 nm gesputtert	-	+

Ein weiteres Projekt hatte zum Ziel, die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für elektro-diffusive und rein chemisch diffusive Vorgänge zu bestimmen. Dafür wurden Proben des bereits in anderen Arbeiten^[1,13,14,77,272] genutzten Glases mit der Zusammensetzung $Ca_{30}Na_{25}P_{45}$ hergestellt und in Langzeit-Bestrahlungen vermessen. Tabelle 4-5 enthält eine Aufstellung der verwendeten Proben und Ionenstrahlspezies. Die Messdaten werden in 5.4 diskutiert.

Tabelle 4-5: Überblick über die im Rahmen des Projektes $M^+ @ Ca_{30}Na_{25}P_{45}$ untersuchten Proben.

Bombarder	Glas	Art der Elektrode	LTB
K^+	$Ca_{30}Na_{25}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+
Cs^+	$Ca_{30}Na_{25}P_{45}$	Cu , 2 mm geklebt	+

Eine abschließende Systematisierung aller Messungen und daraus gewonnene Erkenntnisse in Bezug auf das Glassystem Ca_xY_{55-x} ($x = 20, 30, 40$ mol-%; $Y = Na, K, Rb, Cs$) steht aber noch aus. Daher wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit die für eine systematische Auswertung fehlenden Messungen durchgeführt und ein Konzept zur Systematisierung auf Basis der Erkenntnisse aus der 2014 durchgeführten Staatsexamensarbeit ausgearbeitet. Diese wird in 5.4 vorgestellt. Die dazu in dieser Arbeit untersuchten Proben sind in Tabelle 4-6 aufgelistet.

Tabelle 4-6: Überblick über die im Rahmen des Projektes $M^+ @ Ca_xY_{55-x}P_{45}$ untersuchten Proben.

Bombarder	Glas	Art der Elektrode	LTB
Rb^+	$Ca_{40}Na$	Cu , 2 mm geklebt	+
Cs^+	$Ca_{20}Na$	Cu , 2 mm geklebt	+
Cs^+	$Ca_{40}Na$	Cu , 2 mm geklebt	+
K^+	$Ca_{30}Cs$	Cu , 2 mm geklebt	+

Die Arbeit mit den Methoden Kationen-BIIT und ToF-SIMS, sowie die Weiterentwicklung der BIIT-Methode zum Elektronen-BIIT führen schlussendlich zu einem Projekt, in dem eine Probe kontaktlos von beiden Seiten bestrahlt werden und anschließend im ToF-SIMS untersucht werden kann. Die dabei untersuchten Proben sind in Tabelle 4-7 zusammengestellt. Die erhaltenen Messdaten werden in 5.5 diskutiert.

Tabelle 4-7: Überblick über Messungen durch kombinierte Bestrahlung mit e^- - und M^+ BIIT.

Bombarder I	Bombarder II	Glas
e^-	K^+	D263T
e^-	K^+	$Li_{40}V_{15}P_{45}$
e^-	K^+	$Ca_{40}Na_{15}P_{45}$

Überblick über Messungen und Messparameter

Wie bereits angekündigt ist, spielt in dieser Arbeit die Kombination der Methoden BIIT und ToF-SIMS eine zentrale Rolle. Ein weiteres Projekt, dessen Anfänge im Rahmen des Materialchemie-Praktikums von Alexander LANGE liegen, beschäftigt sich ausschließlich mit der Methode ToF-SIMS und der Frage, wie die Sputterausbeuten an der Grenzfläche zwischen einem Metallfilm und Glas variieren. Dafür wurden mehrere Gläser des Typs D263T, wie in Abbildung 4-1 dargestellt, mit je zwei verschiedenen Metallfilmen überzogen und im ToF-SIMS untersucht.

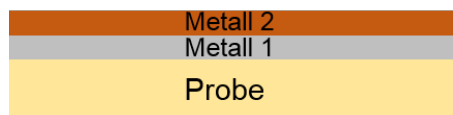


Abbildung 4-1: Beschichtung der Proben zur Untersuchung von Sputterausbeuten.

Die untersuchten Kombinationen sind in Tabelle 4-8 aufgelistet. Eine Diskussion der Messdaten findet sich in 5.6.

Tabelle 4-8: Überblick über Messungen am ToF-SIMS zur Untersuchung von Grenzflächen-Effekten.

Glas	Metall 1	Metall 2
D263T	Au	Pt
D263T	Cr	Cu
D263T	Pt	Cu
D263T	Pt	Cr
D263T	Cr	Pt
D263T	Cu	Cr
D263T	Cu	Au
D263T	Pt	Au
D263T	Pt	Au
D263T	Cu	Pt
D263T	Cr	Au

Tabelle 4-9 enthält eine Auflistung der Proben, die zur Ergänzung einiger Messungen durchgeführt wurden. Auf die Diskussion der hierbei erhaltenen Daten wird an entsprechender Stelle verwiesen.

Tabelle 4-9: Überblick über weitere Messungen an mittels e^- BIIT.

Bombarder	Glas	Art der Elektrode	IU	LTB
e^-	S-PEEK	Cu , 2 mm geklebt	+	+
e^-	Ceramacast	Cu , 2 mm geklebt	+	+
e^-	Si-Wafer	Cu , 2 mm geklebt	+	+

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst eine Erweiterung durch Bestrahlung mit Elektronen zur bereits bestehenden Methode des BIIT entwickelt. Diese wurde an einem bereits durch Kationen-BIIT charakterisierten Glassystem (D263T) getestet. Anschließend wurde mittels Elektronen-BIIT (e-BIIT) der Einfluss der Rückseitenelektrode auf Leitfähigkeits- und Transporteigenschaften von D263T untersucht.

5.1 Implementierung einer Elektronenkanone

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Daten sind zur Veröffentlichung eingereicht.^[15,16] Der Aufbau der Elektronenkanone, der für diesen Abschnitt relevant ist, wird in 3.1 beschrieben. In Abbildung 5-1 ist noch einmal eine CAD-Zeichnung der Elektronenkanone mit Probenhalter zu sehen.

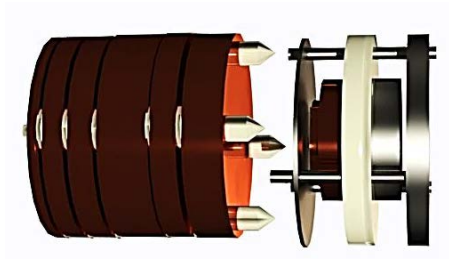


Abbildung 5-1: Aufbau der Elektronenkanone mit Probenhalter.

Zur Charakterisierung der Elektronenkanone wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Jan WIEMER Transmissionsmessungen, Messungen des Blindstroms in Abhängigkeit von der Detektor-Entfernung d_{col} , sowie Messungen des Blindstroms in Abhängigkeit verschiedener Linseneinstellungen vorgenommen. Diese Daten finden sich im Anhang A in den Abbildungen 0-1 bis 0-3. Um die Verteilung der kinetischen Energie zu bestimmen, wurden ebenfalls Bremsfeld-Messungen durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Messungen findet sich in [365].

Leitfähigkeitsmessungen mittels e-BIIT – *proof of principle*

Nach der erfolgreichen Charakterisierung der Optik wurde im Rahmen eines *proof of principle*-Experiments die Übertragbarkeit des Messprinzips von BIIT für Messungen mit Kationen-Bestrahlung auf Messungen mit Elektronen-Beschuss überprüft.

Dafür wurde ein Borosilikat-Glas des Typs D263T der Firma Schott wie in 3.6 beschrieben, auf einen Kupferträger geklebt und mit Elektronen bestrahlt. Dabei wurde der Rückseitenstrom temperatur- und spannungsabhängig gemessen.

Die resultierenden Stromdichte-Spannungskurven sind in Abbildung 5-2 dargestellt. Wie zu erkennen ist, besteht zwischen angelegter Repellerspannung und gemessenem Rückseitenstrom ein linearer Zusammenhang.

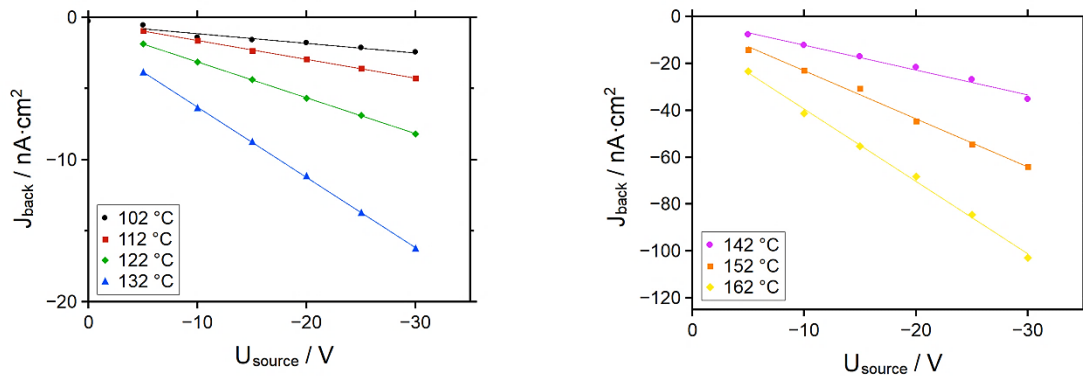


Abbildung 5-2: Stromdichte-Spannungs-Kurven bei verschiedenen Temperaturen für das Experiment e@D263T_geklebt Cu.

Aus der Steigung der Strom-Spannungskurven kann die spezifische Leitfähigkeit der Probe nach Gleichung 3-1 bis 3-4 ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der geometrischen Gegebenheiten wird die absolute Leitfähigkeit σ der Probe erhalten (Gleichung 3-3). Über eine semi-logarithmische Auftragung gegen die reziproke Temperatur (ARRHENIUS-Auftragung) kann wiederum die Aktivierungsenergie E_{act} für die zugrundeliegenden Transportprozesse bestimmt werden (Gleichung 3-4).

Um zu überprüfen, ob e-BIIT vergleichbare Werte für σ und E_{act} wie M⁺-BIIT liefert, wurde in einer weiteren Apparatur eine Messung mit Kaliumionen an einem unbestrahlten D263T-Glas durchgeführt. Die erhaltenen Stromdichte-Spannungskurven sind in Abbildung 5-3 links im Vergleich mit den durch e-BIIT erhaltenen Daten dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung 5-3 ist die ARRHENIUS-Auftragung für beide Experimente dargestellt.

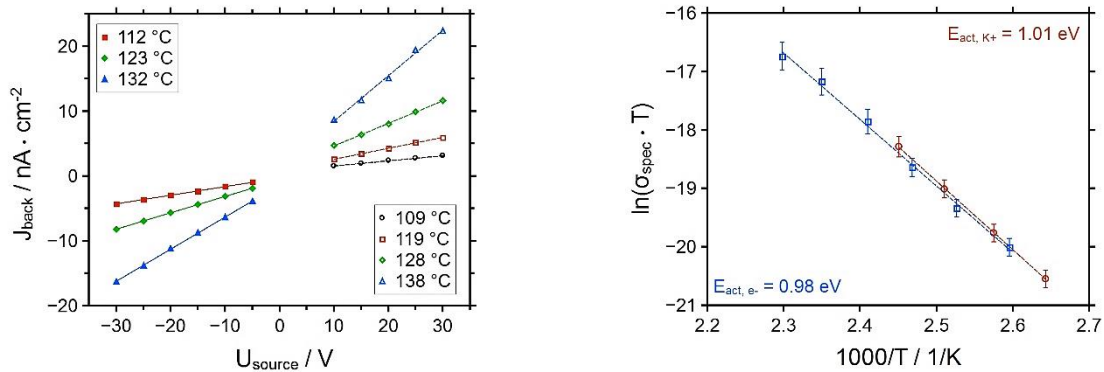


Abbildung 5-3: J-U-Kurven für e-BIIT und K⁺-BIIT (links), sowie die entsprechende ARRHENIUS-Auftragung der Daten (rechts).^[15]

Hierbei ist zu beachten, dass die dargestellten Temperaturen den realen Temperaturen in den jeweiligen Apparaturen entsprechen. Wie in 3.1 beschrieben, wird die Regelung der Proben temperatur mit Hilfe eines Pt100-Thermoelementes vorgenommen. Dieser ist in dem Kupferblock montiert, auf den die Elektrode mit Probe aufgebracht wird. Weiterhin ist zu beachten, dass die Daten, die miteinander verglichen werden sollen, nach den gleichen Kriterien ausgewertet werden. Werden nicht alle Daten nach der gleichen Prozedur ausgewertet, ist ein Vergleich nicht sinnvoll. Die für die Daten dieser Arbeit verwendete Auswertungsprozedur ist in Anhang A detailliert beschrieben. Daten, die nicht den angegebenen Kriterien entsprechen, werden in der Auswertung nicht berücksichtigt oder sind entsprechend gekennzeichnet.

Der ARRHENIUS-Plot in Abbildung 5-3 zeigt, dass die Kurve der Leitfähigkeitsdaten für e-BIIT etwas steiler verläuft, als die für K⁺-BIIT. MARTIN et al. konnten zeigen, dass der Diffusionskoeffizient für K⁺ in einem D263T-Glas, das mit Cs⁺ bestrahlt wird, 15-fach kleiner ist, als der Diffusionskoeffizient für Na⁺.^[4] Der Unterschied der Kurven könnte also darauf zurück zu führen sein, dass die Bestrahlung mit Elektronen bevorzugt die Na⁺-Bewegung triggert, wohingegen die K⁺-Bestrahlung das langsamere Ion ins Glas einbringt und damit die Bewegungen der Ionen verlangsamt.^[15]

Weiterhin ist in Abbildung 5-3 zu erkennen, dass die J-U-Kurven nicht durch den Koordinatenursprung verlaufen. Dies ist bei den K⁺-BIIT-Daten deutlicher ausgeprägt, als in den e-BIIT-Daten.

Hier spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. Zunächst liefern Kationen-Quellen auf Grund einer limitierten Heizleistung der jeweiligen Emitterheizung einen nicht so hohen Blindstrom, wie die verwendete Elektronenquelle ($I_{\text{Blind, M}^+} \approx 100 \text{ nA}$, $I_{\text{Blind, e}^-} \approx 200 \text{ }\mu\text{A}$).

Damit ist es denkbar, dass der zur Verfügung gestellte Blindstrom im Kationen-BIIT nicht immer ausreicht, um die Oberfläche der Probe homogen auszuleuchten. Nicht optimale Fokuseinstellungen können weiterhin dazu führen, dass der Ionenstrahl überfokussiert wird und wiederum die Probe nicht homogen ausgeleuchtet wird. Zusätzlich führen Unterschiede in den Kontaktpotentialen zwischen Elektrodenmaterial und Glas zu Offsets im Strom in den Strom-Spannungs-Kennlinien. Diese Kontaktpotentiale stammen von unterschiedlichen Redoxpotentialen der beiden Materialien.^[15]

Diese Gefahr besteht auch beim e-BIIT. Da bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten genau darauf geachtet wurde, experimentelle Fehler zu vermeiden, erklären Überfokussierungen des Strahls aber nicht die Verschiebungen in den J-U-Kurven.

Verschiebungen auf der Spannungs-Achse gehen auf potentialabhängige Prozesse zurück. Dies können Redox-Vorgänge an der Vorder- und Rückseite der Probe, aber auch Austrittsarbeiten auf der Seite des Emitters oder der Probe sein.

Verschiebungen entlang der Ordinate, also im gemessenen Strom sind auf zusätzliche Widerstände, wie längere mit verschiedenen Materialien isolierte Kabel, Lötstellen, Durchführungen, Operationsverstärker, Aufladungseffekte und Signal-Interferenzen zurück zu führen. Daher ist es wichtig, dass die Nulllinie der verwendeten Apparatur bekannt ist, so dass durch den Vergleich mit der Nulllinie erkannt werden kann, ob ein systematischer Fehler vorliegt. Die Nulllinie lag bei den hier vorgestellten Experimenten bei $I_{\text{Null}} \approx 0.025 \text{ nA}$.

Zusätzlich zu den Strom-Spannungs-Daten wurden bei jeder e-BIIT-Messung auch die Strom-Zeit-Daten aufgezeichnet. Diese sind für die in Abbildung 5-3 dargestellten ARRHENIUS-Daten in Abbildung 5-4 gezeigt. Die betragsmäßige Zunahme des Stroms mit der Zeit pro Temperatur ist auf die Variation der Beschleunigungsspannung U_{source} zurückzuführen. Wie zu erkennen ist, verlaufen zwischen einer Temperatur von 110 °C bis 160 °C die Stromkurven linear mit veränderter Spannung. Dies ergibt eine Sägezahn-Kurve.

Ab einer eingetragenen Ladungsmenge von $Q_{\text{ein}} = 0.1 \text{ mC}$ (entspricht einer Zeit von etwa 13 Stunden), beginnen die Kurven von ihrem regelmäßigen Verhalten abzuweichen, lassen sich aber noch nach den beschriebenen Kriterien auswerten. Ab einer eingetragenen Ladungsmenge von $Q_{\text{ein}} = 0.67 \text{ mC}$ (entspricht einer Dauer von etwa 23 Stunden, gekennzeichnet durch den schwarzen Pfeil) verlaufen die Kurven stark verändert zu vorher, das Fit-Kriterium für die Auswertung ist aber noch erfüllt. Ab einer Ladungsmenge von $Q_{\text{crit}} = 2.75 \text{ mC}$ (entspricht einer Messzeit von 42 Stunden) ist das Fit-Kriterium für die Auswertung nicht mehr erfüllt und ein plötzlicher Anstieg in der Messzeit ist zu vermerken. Der Graph mit allen aufgenommenen Daten befindet sich in Anhang A in Abbildung 0-4 für die Messung mit Elektronen und in Abbildung 0-5 für die Messung mit Kaliumionen.^[15]

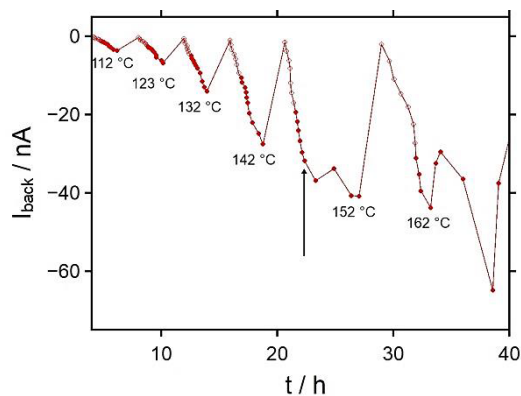


Abbildung 5-4: Strom-Zeit Kurven für die J-U-Daten aus Abbildung 29.^[15]

Dieses Verhalten lässt sich auf Aktivitäten an den Grenzflächen der Probe zurückführen. Genauer formuliert liegt es nahe, dass sich mit der Zeit am Übergang *Glas-Metall* an der Rückseite der Probe eine Interphase ausbildet, die durch ihren zusätzlichen Widerstand zunehmend den Stromabfluss an der Rückseite der Probe hemmt und dadurch die Messzeit verlängert.^[4]

Da sowohl die Bestrahlung mit Elektronen als auch mit Ionen zur Leitfähigkeitsbestimmung vergleichbare Werte für σ und E_{act} liefern, kann davon ausgegangen werden, dass die Ausbildungen etwaiger Interphasen auf einer Zeitskala abläuft, die für die Leitfähigkeitsmessung nicht relevant ist.^[15]

5.2 Untersuchungen der Rückseitenelektrode mittels e-BIIT

Unter der Annahme, dass sich die bestrahlenden Teilchen nur in ihren Ladungen unterscheiden, liegt der Schluss nahe, dass die Transportprozesse, die durch M^+ -Bestrahlung beziehungsweise e-Bestrahlung hervorgerufen werden, genau gegenläufig zueinander ablaufen. Dies ist schematisch in Abbildung 5-5 dargestellt.

Durch Anlagerung von Elektronen auf der Vorderseite des Glases, bildet sich im Material ein Potentialgradient aus. Entlang dieses Gradienten beginnen sich die mobilen nativen Ionen des Glases (hier: Na^+ und K^+) in Richtung der Glasvorderseite zu bewegen.

Wird, wie in der Impedanzspektroskopie üblich, die Rückseitenelektrode als ideal ionenblockierend³ angenommen^[366–368], dann führt die Bewegung von Na^+ und K^+ an die Vorderseite des Glases zwangsläufig zur Ausbildung einer Ionen-entleerten Zone an der Rückseite des Glases im Bereich des Übergangs zur Elektrode. Der Widerstand dieser Zone wäre so groß, dass der Stromfluss durch die Probe zum Erliegen kommen würde - der Rückseitenstrom müsste im Verlauf der Messung also auf 0 nA zurückgehen.^[15]

Für die Ionen-entleerte Zone bestehen zwei Grenzfälle hinsichtlich ihrer Ausdehnung:

- a) Die Zone ist im Vergleich zur Debye-Länge sehr dick. Dies würde zum Aufbau eines Gegenfeldes führen, wodurch der Ladungstransport sehr schnell im Vergleich zur Messzeit zum Erliegen kommen würde.^[15]
- b) Die Zone ist im Vergleich zu Debye-Länge sehr dünn. Das sich in diesem Fall ausbildende elektrische Feld würde die Durchbruchfeldstärke des Materials erreichen. Dadurch würden die Elektronen der Ionen-entleerten Zone in die Elektrode übergehen. Prozesse dieser Art sind beim Elektropoling zu beobachten.^[6]

In diesem Fall würde nur ein Teil des Feldes tatsächlich über die verarmte Zone abfallen. Der Ladungstransport würde mit zunehmender Dicke der Zone auf einer vergleichsweise langen Zeitskala abschwächen.

³ Ionenblockierend bedeutet, dass die Elektrode weder Ionen aus dem Glas aufnimmt, noch Ionen in das Glasmaterial abgibt.

Für die Leitfähigkeitsmessungen bedeutet dies, dass der Fehler proportional zu der Dicke der Zone ist. Um den Fehler klein zu halten, wurde die Auswertung der Daten nach dem in Anhang A beschriebenen Prozedere durchgeführt.^[15]

Im Fall einer nicht-ideal blockierenden Elektrode könnte der Fall eintreten, dass Metallionen aus der Elektrode ins Glas übergehen und dort den Widerstand der entleerten Zone senken. Dies hätte zur Folge, dass der Rückseitenstrom nicht auf 0 nA zurückgeht. Weiterhin wäre die Zeitcharakteristik des Rückseitenstroms damit abhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial. Vorgänge dieser Art sind nach Kenntnis des Autors bisher allerdings nicht bekannt.

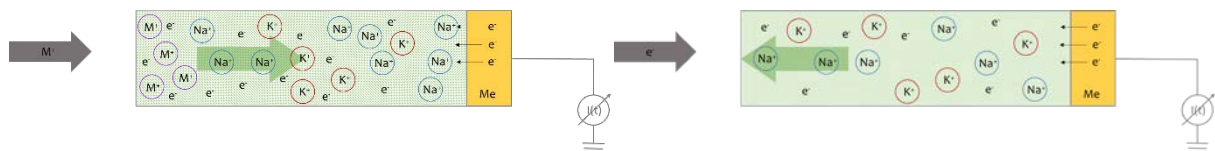


Abbildung 5-5: Verlauf der Transportprozesse bei M⁺-BIIT (links) und analog für e⁻-BIIT (rechts).

Im Fall der Bestrahlung mit Kationen (hier: M⁺ = K⁺) findet eine Verdrängung der mobileren nativen Spezies (Na⁺) in den Bulk des Glases hinein statt.^[1,3,4,270,271] Die zuvor von Na⁺-Ionen besetzten Plätze im Glas werden durch die größeren K⁺-Ionen aufgeweitet. Das Netzwerk passt sich der Verdrängung der Ionen dynamisch an.^[204] Diese Vorgänge scheinen weitestgehend von der Beschaffenheit der Rückseitenelektrode unabhängig zu sein.

Denkbar ist allerdings eine Art „Ionenstau“ an der Rückseite des Glases im Bereich des Übergangs zur Elektrode. Dies äußert sich dann beispielsweise in der Ausbildung von Interphasen^[4]. Da in diesen Interphasen Na⁺ zu Na⁰ reduziert wird, besteht dennoch eine Abhängigkeit von dem Redoxpotential der Elektrode. Durch Interphasenbildung kann somit auch der Widerstand der Probe verändert werden.^[15]

Da die chemische Identität der bestrahlenden Teilchen nicht zu vernachlässigen ist, ist es wahrscheinlich, dass zusätzliche Unterschiede zwischen der Bestrahlung mit e⁻ und M⁺ beobachtet werden. In diesem Zusammenhang ist interessant zu ermitteln, wie die jeweiligen Grenzflächen auf die Bestrahlung mit Elektronen beziehungsweise Ionen reagieren.

Wie MARTIN et al. zeigen konnten, bildet sich an der Rückseite eines mit Cs^+ über einen längeren Zeitraum bestrahlten Glases eine Natrium-Interphase zwischen Glas und Rückseitenelektrode aus.^[4] Hierbei handelt es sich um eine verborgene Interphase (englisch: *buried interphase*).

Wenn die zuvor gemachten Überlegungen bezüglich der Richtung des Transports eines Glases unter Elektronen-Bestrahlung richtig sind, müsste sich diese Interphase bei einer mit Elektronen bestrahlten Probe an der Vorderseite der Probe ausbilden und wäre damit frei zugänglich.

In Abbildung 5-6 sind die Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofils eines D263T-Glases nach einer Langzeitbestrahlung über 120 h bei 160 °C und $U_{\text{source}} = -25 \text{ V}$ mit Elektronen abgebildet. Die verwendete Rückseitenelektrode war hierbei Platin. Wie zu erkennen ist, bildet sich tatsächlich eine Zone aus, in der Natrium (rot) gegenüber dem Bulk-Niveau angereichert ist. Auch Kalium (grün) ist hier vorzufinden, allerdings mit einer um den Faktor zehn verringerten Intensität⁴. Der Bulk des Glases beginnt mit dem Anstieg der glasbildenden Elemente, Si^+ (orange) und B^+ (dunkelgelb).

Wie in 3 beschrieben, wurde die Ausmessung der Kratertiefen mit einem Dektak-Profilometer vorgenommen. Diese Art der Tiefenskalierung nimmt eine konstante Sputterrate bei der ToF-SIMS-Analyse an. Da durch die Langzeitbestrahlungen Veränderungen des Materials an den Grenzflächen der Vorder- und Rückseite hervorgerufen werden, ist schnell klar, dass diese Annahme nur in erster Näherung zutrifft. Daher werden an einigen Stellen die Profile gegen die Sputterzeit aufgetragen. Das ist die Zeiteinheit, in der die Aufnahme des Profils erfolgt. Sie beschreibt die Zeit in Sekunden, die die Sputterkanone pro aufgenommenen Datenpunkt zugeschaltet ist. Für die Messungen, die in dieser Arbeit diskutiert werden, beträgt eine Sputtersekunde 3.14 Sekunden.

⁴ Im Allgemeinen sind die Nachweiswahrscheinlichkeiten von Na^+ und K^+ in diesem Glas ungefähr gleich groß.

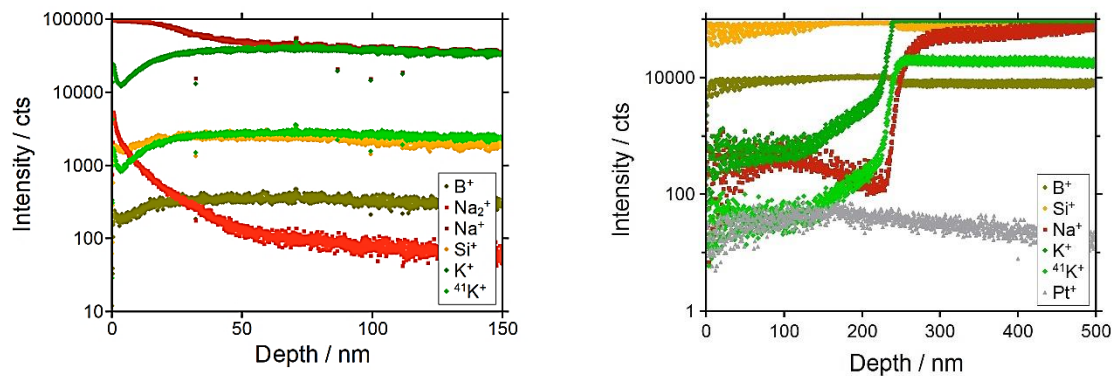


Abbildung 5-6: Konzentrations-Tiefenprofil der ersten Langzeitbestrahlung eines D263T-Glases mit Elektronen. Dargestellt sind die Rohdaten der Vorder- (links) und Rückseite (rechts).

Um einen direkten Vergleich zwischen den beiden Methoden zu haben, wurde auch eine Langzeitbestrahlung über 120 h bei 160 °C und $U_{source} = +25$ V von D263T mit K^+ durchgeführt. Die Bestrahlung mit K^+ für die Probe stellt eine Nativionen-Bestrahlung dar, da K^+ bereits im unbehandelten D263T-Glas vorliegt.

Im Vergleich zu der Arbeit von MARTIN et al.^[4] stellt die K^+ -Bestrahlung damit einen besonderen Fall dar. Die Rohdaten der resultierenden Tiefenprofile sind in Abbildung 5-7 dargestellt. Auch in diesem Fall wurde Platin als Rückseitenelektrode gewählt. An den Vorderseiten werden in beiden Fällen sofort die Signale der Bulk-Elemente Si^+ und B^+ detektiert. Das bedeutet, dass keine Separation oder Zersetzung der Gläser stattgefunden hat.

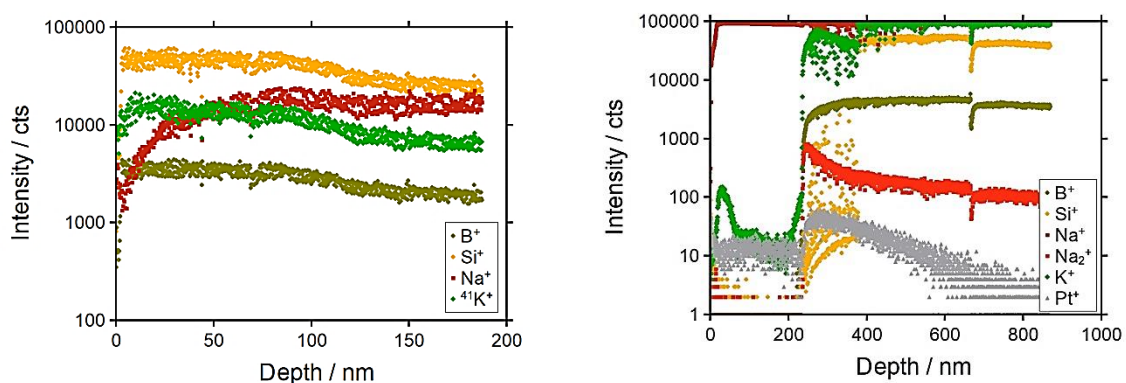


Abbildung 5-7: Konzentrations-Tiefenprofil der Langzeitbestrahlung eines D263T-Glases mit K^+ . Dargestellt sind die Rohdaten der Vorder- (links) und der Rückseite (rechts).

Allerdings sind im Fall des durch e-Bestrahlung hervorgerufenen Profils bis zu einer Tiefe von knapp 25 nm Si^+ - und B^+ -Signale zu beobachten die gegenüber dem Bulk-Niveau um den Faktor zwei vermindert sind.

Dies korreliert mit einem um den Faktor fünf erhöhten Na^+ -Signal in diesem Bereich. Auch die K^+ -Signale weisen hier eine Veränderung auf, diese verhält sich wie die Veränderungen der Bulk-Elemente: Beide Isotope des K^+ -Signals verlaufen durch ein Minimum bei etwa 5 nm Tiefe, das an der tiefsten Stelle eine um den Faktor fünf verminderte Intensität gegenüber dem Bulk-Niveau aufweist.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass durch die Anlagerung der Elektronen an die Oberfläche des Glases ein elektrisches Feld im Glas aufgebaut wird, dessen Stärke dazu ausreicht, die Aktivierungsbarriere für den Na^+ -Transport zu überwinden. Die Tatsache, dass sich K^+ wie die Bulk-Elemente verhält, lässt darauf schließen, dass die K^+ -Ionen stärker als Na^+ -Ionen an die Glasmatrix gebunden sind, oder die Stärke des elektrischen Feldes nicht ausreicht, um auch die K^+ -Ionen ebenso stark zum Transport zu mobilisieren wie die Na^+ -Ionen.

Die Na^+ -Ionen reichern sich also an der Vorderseite an, während die K^+ -Ionen weiter in das Glas gedrängt werden. Der Transportprozess im Glas weist also für jede Ionenspezies **entgegengesetzte Richtungen** auf. So kommt es zu einer Separation der beiden Ladungsträger und weiter zur Ausbildung zweier Zonen. In diesen Zonen dominiert entweder die Konzentration der Na^+ -Ionen oder der K^+ -Ionen.

Im Vergleich zum ursprünglichen Glas bedeutet dies eine drastische Veränderung hinsichtlich der Zusammensetzung an den Grenzflächen, die sich auch in den Leitfähigkeitseigenschaften der Probe nach einer Langzeitbestrahlung bemerkbar machen sollte. Diese werden im nächsten Abschnitt bei der Betrachtung der I-t-Kurven für die Langzeitbestrahlungen diskutiert.

Im Fall des durch K^+ -Bestrahlung hervorgerufenen Profils verhält sich interessanterweise das Na^+ -Signal so, wie zuvor des K^+ -Signal. Es durchläuft bei etwa 5 nm ein Minimum, an dessen tiefster Stelle es im Vergleich zum Bulk-Niveau ein um den Faktor zehn niedrigeres Signal aufweist. Die übrigen Signale weisen eine leichtere Erhöhung gegenüber dem Bulk-Niveau um den Faktor drei bis zu einer Tiefe von 125 nm auf. Bis zu dieser Tiefe reicht auch der langsame Anstieg des Natriumsignals auf Bulk-Niveau.

Das K^+ -Signal weist in den ersten 10 nm einen steilen Anstieg auf. Bei sehr genauem Hinsehen deutet sich die Anreicherung von K^+ vor dem Glas an, da die ersten Datenpunkte des K^+ -Signals vor denen für Si^+ liegen. Da aber auf Grund von Matrix- und Oberflächeneffekten die ersten Datenpunkte unter Vorbehalt interpretiert werden sollten, wird auf die etwaige Abscheidung von K^0 an der Glasoberfläche an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

Die Beobachtungen weisen dennoch recht eindeutig auf die Verdrängung von Na^+ in tiefere Regionen des Glases zugunsten des Eintrags von K^+ hin. Der Transportprozess im Glas nach K^+ -Bestrahlung erfolgt also für beide Ionenspezies in die **gleiche Richtung**. Da die zuvor von Na^+ besetzten Stellen in der Glasmatrix etwas zu klein für die K^+ sind, erfährt das Netzwerk eine Weitung, die sich in der Erhöhung der Signalintensitäten der Bulk-Elemente Si^+ und B^+ äußert. Die Tatsache, dass die Signale im Fall des K^+ -Experimentes bis in eine Tiefe von 125 nm verändert werden, ist ebenfalls auf die Weitung des Netzwerks durch den größeren Radius von K^+ gegenüber Na^+ sowie dadurch veränderte Bindungsverhältnisse im Glas Netzwerk zurückzuführen.

Mit den in den Gleichungen 5-1 und 5-2 beschriebenen Zusammenhängen ist es möglich, aus den Konzentrationen der Ionen auf den Unterschied ihrer Redoxpotentiale zueinander zu schließen.

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a_i)$$

Gleichung 5-1: NERNST-Gleichung für chemische Potentiale.

$$\frac{\Delta E^\circ}{RT} \sim \ln\left(\frac{c_i}{c_j}\right)$$

Gleichung 5-2: Approximation des Standardelektrodenpotentials mit Hilfe der NERNST-Gleichung.

μ bezeichnet dabei das chemische Potential, μ° das chemische Potential unter Standardbedingungen, R die universelle Gaskonstante und a_i die Aktivitäten der Spezies i , die in Gleichung 5-2 über die Konzentrationen c_i und c_j angenähert werden. ΔE° bezeichnet das Redoxpotential und T die Temperatur der Reaktion.

Die Rechnung ergibt im hier vorgestellten Fall einen Wert von 196.22 mV für das Vorderseitenprofil der Elektronenbestrahlung und einen Wert von 51.92 mV für das Vorderseitenprofil der K^+ -Bestrahlung.

Unter der Annahme, dass die Redoxpotentiale im Glas denen in wässriger Lösung entsprechen, wäre ein Wert von rund 200 mV als Differenz zwischen den Potentialen für Na^+ und K^+ zu erwarten ($E^0_{\text{Na}} = -2.71 \text{ mV}$, $E^0_{\text{K}} = -2.92 \text{ mV}^{[369]}$). Diese Annahme wird vereinfachend getroffen, da die entsprechenden Werte für das verwendete Glas nicht tabelliert sind.

Für den Fall der e-Bestrahlung stimmen erwarteter und berechneter Wert gut überein, woraus geschlossen werden kann, dass die Transportprozesse in diesem Fall durch die Reduktion von Natrium an der Vorderseite des Glases ausgelöst werden. Im Fall der K^+ -Bestrahlung nimmt der berechnete Wert nur ein Viertel des erwarteten Potentials an. Die Transportprozesse scheinen also in diesem Fall nicht ausschließlich durch Redoxreaktionen ausgelöst zu werden. Dies deckt sich mit den bisher getroffenen Aussagen zum Transport in dieser Probe. Weiterhin ist es denkbar, dass durch die Nativionen-Bestrahlung das Redoxpotential für K^+ an der Oberfläche herunter gesetzt wird.

Werden die Rückseitenprofile der Langzeitbestrahlung mit Elektronen und K^+ miteinander verglichen, sind auch hier die Unterschiede sofort erkennbar. Im Fall der e-Bestrahlung sind von Beginn des Profils an die Glas bildenden Elemente Si^+ und B^+ in ihrer Bulk-Intensität identifizierbar. Na^+ und K^+ sind über einen Bereich von 150 nm verdrängt. Im Bereich von 150 - 200 nm steigen die K^+ -Signale sanft an, während das Na^+ -Signal bei ca. 210 nm durch ein Minimum verläuft.

Ab 210 nm steigen die K^+ -Signale steil an, bis sie bei 250 nm eine maximale Intensität erreichen. Sie fallen anschließend ab, bis sie bei ca. 500 nm Bulk-Intensität erreicht haben. Das Na^+ -Signal folgt leicht versetzt und steigt ab 250 nm erst steil, dann flacher werdend an, bis es bei 500 nm Tiefe das Bulk-Niveau erreicht. Das Pt^+ -Signal weist bei 150 nm einen Peak auf, der charakteristisch für eine veränderte Nachweiswahrscheinlichkeit ist und somit auf den Übergang *Metallelektrode-Glas* hinweist.

Den Grund dafür, warum die Bulk-Elemente von Beginn an zu sehen sind, liefert Abbildung 5-8. Im linken Teil der Abbildung ist die auf die mit ToF-SIMS analysierte Fläche von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ integrierte Intensität des Pt^+ -Signals dargestellt.

Wie zu erkennen ist, weist die Pt-Schicht Bereiche hoher und niedriger Intensität auf. Dies lässt auf eine Inselbildung der Pt-Atome auf der Oberfläche schließen.

Wie unter anderem in [357] beschrieben, ist dies ein häufig beobachtetes Verhalten beim Besputtern von Oberflächen mit den Metallen Pt und Au. Da das Tiefenprofil eine Überlagerung aller an einer Position der Probe aufgenommenen Massenspektren darstellt, erklärt dies die gleichzeitige Detektion der Bulk-Elemente Si^+ und B^+ sowie der Elektrode Pt^+ .

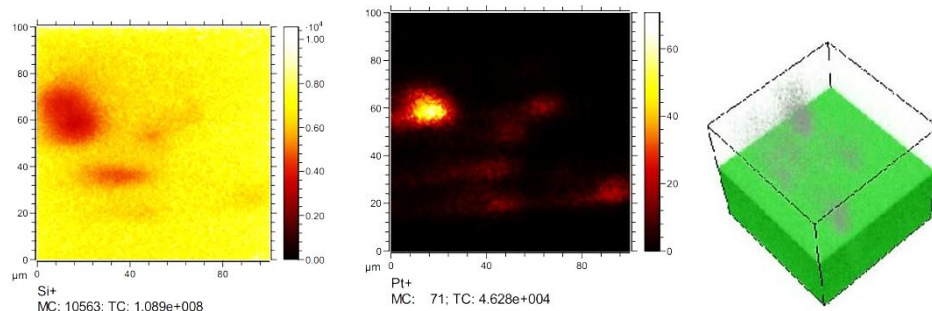


Abbildung 5-8: xy-Verteilung des Si^+ - und des Pt^+ -Signals über die mit ToF-SIMS analysierte Fläche von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (links) und 3D-Überlagerungsplot von $^{41}\text{K}^+$ (grün) und Pt^+ (grau) (rechts). Daten für das Rückseitenprofil der mit e^- bestrahlten Probe.

Die Beobachtungen zeigen, dass Na^+ an der Rückseite über einen Bereich von etwa 250 bis 450 nm verdrängt ist. Die entsprechend gegensätzlich verlaufende Anreicherung von K^+ deutet darauf hin, dass die Potentialverhältnisse an der Rückseite umgekehrt zu denen an der Vorderseite sind.

Hier wird bevorzugt K^+ angereichert, während Na^+ in das Glas hinein gedrängt wird. Zusammen mit der Situation an der Vorderseite bilden sich somit an beiden Grenzflächen Zonen aus, die den Gesamtwiderstand der Probe erhöhen und zu einer Blockade des transportierten Stromes führen.

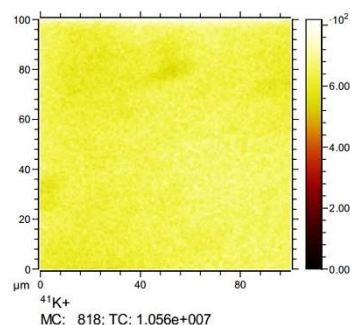
Für den Fall der K^+ -Bestrahlung ist im Profil deutlich der Bereich der Elektrode zu erkennen. Dieser erstreckt sich über eine Tiefe von 0 bis ca 250 nm. In einem Bereich von 0 bis 50 nm weist das K^+ -Signal einen Peak auf, steigt aber auch erst bei etwa 250 nm auf das Bulk-Niveau an, genau wie die Signale von B^+ und Si^+ . Das Na^+ -Signal steigt mit den Signalen von B^+ und Si^+ an und weist bei ca. 275 nm einen Peak auf. Anschließend fällt es auf Bulk-Niveau ab.

Das Verhalten an der Rückseite ist damit anders als das an der Vorderseite, aber auch nicht analog zu dem an der Rückseite der e^- -bestrahlten Probe.

Abbildung 5-9 zeigt auch für dieses Experiment eine auf die mit ToF-SIMS analysierte Fläche von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ integrierte Intensitätsdarstellung des diskutierten Profils. Wie zu erkennen ist, weist hier das K^+ -Signal Bereiche unterschiedlicher Intensitäten auf.

Dies deutet darauf hin, dass das dargestellte Profil in einem Bereich aufgenommen wurde, in dem sich K^+ -Inseln gebildet haben.

Aus dem Wissen vorheriger Arbeiten^[4,9,10,10,273] lässt sich daraus auf Redox-Aktivitäten an der Rückseite schließen. Es scheint, als ob das Potential an der Rückseite für die Neutralisation der K^+ Ionen ausreicht. Eine ähnliche Beobachtung wurde von MARTIN et al. für Na^+ beschrieben^[4]. Da es sich in dem hier beschriebenen Fall aber um den Eintrag von K^+ in ein bereits K^+ enthaltendes Glas handelt, scheinen die Potentialverhältnisse derart zu sein, dass K^+ bevorzugt wird, obwohl Na^+ ein niedrigeres Redoxpotential aufweist. Dieses Verhalten wird durch den Wert für das Potential, der aus Gleichung 5-2 berechnet wurde, unterstützt. Ein Grund für die Herabsetzung des Redoxpotentials von K^+ könnte durch die erhöhte Konzentration an K^+ im Vergleich zu Na^+ hervorgerufen werden und somit auf das chemische Potential der beiden mobilen Ionen zurückgeführt werden.



**Abbildung 5-9: xy-Verteilung des K^+ -Signals über die mit ToF-SIMS analysierte Fläche von $100 \times 100 \text{ nm}^2$.
Daten für das Rückseitenprofil der mit K^+ bestrahlten Probe.**

Die beschriebenen Unterschiede manifestieren sich auch in den aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven, die in Abbildung 5-10 dargestellt sind. Dabei fällt auf, dass die I-t-Kurve für die Bestrahlung mit e^- gleichförmig exponentiell ansteigend verläuft. Der Widerstand der Probe nimmt zu und der durch die Probe fließende Strom nimmt mit der Zeit ab.

Für die Bestrahlung mit K^+ weist die I-t-Kurve lokale Maxima bei $t = 10 \text{ h}$, 40 h , 60 h , 80 h und 120 h auf, mit entsprechenden lokalen Minima bei $t = 0 \text{ h}$, 25 h , 50 h , 70 h und 90 h .

Der Widerstand der Probe nimmt also ab und der durch die Probe fließende Strom nimmt mit der Zeit zu. Dieses gegensätzliche Verhalten lässt sich mit dem gegensätzlichen Verhalten der Proben unter den beiden Langzeitbestrahlungen erklären.

Die e-Bestrahlung führt zur Ausbildung zweier Ladungsträger separierter Zonen. Die Na⁺ dominierte Zone wird durch die anhaltende e-Bestrahlung aufgeladen. Die Na⁺ im Bulk können aber nicht zur Vorderseite wandern, da sie eine K⁺ dominierte Zone durchqueren müssten, in der jede verfügbare Stelle mit K⁺ besetzt ist.

Durch die beiden Zonen bildet sich also an der Vorderseite des Glases ein zusätzlicher Widerstand aus, der den Stromfluss mit fortschreitender Messzeit zunehmend hemmt.

Die K⁺-Bestrahlung hingegen ist vergleichbar mit der Dotierung eines schlecht leitenden Materials mit mobilen Ladungsträgern. Durch die zusätzlich verfügbaren Ladungsträger nimmt die Gesamtleitfähigkeit des D263T-Glases zu. Das stufenartige Verhalten des Rückseitenstroms mit der Zeit könnte auf Schwankungen im Blindstrom zurückgeführt werden.

Da allerdings systematisch auf jedes Maximum ein Minimum folgt, liegt es nahe, dass Prozesse in der Probe für dieses Verhalten verantwortlich sind. Die Maxima und Minima lassen sich in drei Bereiche zusammenfassen. Bereich 1 für $0 \leq t \leq 30$ h, Bereich 2 für $30 < t \leq 90$ h und Bereich 3 für $90 < t \leq 120$ h. Zwischen jedem Bereich ändert sich die Leitfähigkeit der Probe um einen Faktor 1.075.

Es ist denkbar, dass die Bereiche den stufenweisen Aufbau einer Natrium-Interphase auf der Rückseite des Glases beschreiben. Bereich 3 wäre damit der durch die Bestrahlung erreichte neue Gleichgewichtszustand erhöhter Ladungsträgermobilität und mit verändertem chemischen Potential.

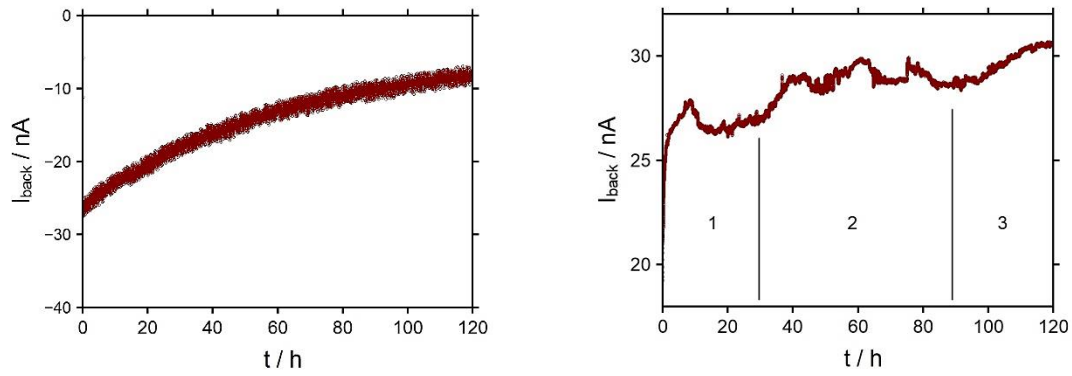


Abbildung 5-10: Strom-Zeit-Kurve der Langzeitbestrahlungen von e^- (links) und K^+ (rechts) an D263T.

Weitere Hinweise auf die Transportprozesse im Glas können durch den Vergleich der bewegten Ladungen erhalten werden. Diese Information kann auf zwei Wegen ermittelt werden. Auf der einen Seite kann der während der Langzeitbestrahlung aufgezeichnete Rückseitenstrom wie in Gleichung 5-3 dargestellt über die Zeit t integriert werden.

$$Q_{I-t} = \int I_{back}(t) dt$$

Gleichung 5-3: Berechnung der eingetragenen Ladungsmenge aus Strom-Zeit-Daten.

Auf der anderen Seite können die bewegten Ladungen auch aus den Tiefenprofilen bestimmt werden. Dafür ist es notwendig, die erhaltenen Rohdaten entsprechend zu normieren. Wie in [3] beschrieben, wurde dazu eine konstante Teilchenzahldichte angenommen. Als mobile Spezies werden nur Natrium und Kalium angenommen und ihre Gesamtionendichte im Glas auf den Wert 1 normiert.

Dabei liegen die einzelnen Ionendichten bei $n_{Na} = 3.125 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für Natrium und $n_K = 2.217 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für Kalium. Die Rohdaten werden anschließend nach Gleichung 5-4 und Gleichung 5-5 normiert.

$$a * I_{Na,bulk} + b * I_{K,bulk} = n_{tot,0} = \sum_v n_{v,0}$$

Gleichung 5-4: Normierung der Rohdaten anhand der Minimierung der Fehlerquadratsumme.

$$a * I_{Na,bulk} = \frac{n_{Na}}{n_{Na} + n_K} \quad b * I_{K,bulk} = \frac{n_K}{n_{Na} + n_K}$$

Gleichung 5-5: Berechnung der Koeffizienten a und b über die Ionendichten von Na^+ und K^+ .

Dabei entsprechen $I_{\text{Na,bulk}}$ und $I_{\text{K,bulk}}$ den gemittelten Signalen der beiden Alkaliionen im Bulk. Die normierten Profile der Vorderseiten für die Langzeitbestrahlung mit e^- beziehungsweise K^+ sind in Abbildung 5-11 dargestellt. Die normierten Rückseitenprofile befinden sich in Anhang B in Abbildung 0-6 für beide Langzeitbestrahlungen.

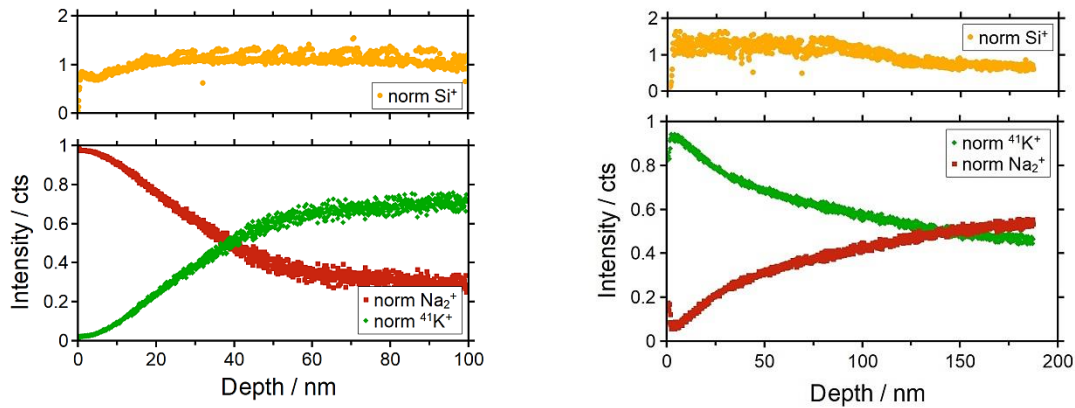


Abbildung 5-11: Normierte Profile der Vorderseite des mit Elektronen langzeitbestrahlten Glases (links) und der K^+ -Langzeitbestrahlung (rechts).

Eine Herausforderung bei der Berechnung der bewegten Ladungsmengen stellt die Tiefenskalierung dar. Da die Ermittlung der Kratertiefen mittels Dektak unter der Annahme einer konstanten Sputterrate erfolgt und die Sputterrate eine Material spezifische Größe ist, ist es wahrscheinlich, dass im Bereich des Elektrodenmaterials eine andere Sputterrate vorliegt, als im Bereich des Glases.

Weiterhin verhalten sich die Ionisierungswahrscheinlichkeiten einer mit Na^+ angereicherten Zone anders als die einer von K^+ dominierten Zone.

Daher sind vor allem die normierten Profile der Rückseite mit Vorsicht zu interpretieren. Für eine qualitative Auswertung der Profile sind die Rohdaten-Darstellungen zu bevorzugen. Anhand von Gleichung 5-6 können aus den normierten Daten die durch die jeweiligen Alkaliionen bewegten Ladungen berechnet werden.

$$Q_{\text{profile}} = A_{\text{profile}} * n_i * A_{\text{bomb}} * e * n_{\text{sum}}$$

Gleichung 5-6: Berechnung der bewegten Ladungsmenge aus einem normierten Tiefenprofil.

Dabei gilt $A_{\text{profile}} = \int I_i(l) dl$, wobei $I_i(l)$ die Signalintensität des entsprechenden Ions i als Funktion der Tiefe l darstellt. $n_{\text{sum}} = n_{\text{Na}} + n_{\text{K}}$. Die auf diese Art und Weise ermittelten Werte der bewegten Ladungen sind für die Vorder- und Rückseiten der Profile des Elektronen- und des K^+ -Langzeitexperimentes in Tabelle 5-1 gegenüber gestellt.

Tabelle 5-1: Gegenüberstellung der bewegten Ladungen an Vorder- und Rückseite der e⁻- und K⁺-Langzeitbestrahlungen.

	Vorderseite		Rückseite		
	Q _{Na} / mC	Q _K / mC	Q _{Na} / mC	Q _K / mC	Q _{It} / mC
e ⁻	0.246	1.02	1.8	1.6	-1.9
K ⁺	0.45	0.129	0.309	1.112	10.4

Q_{Na} und Q_K bezeichnen dabei die durch die indizierte Spezies bewegte Ladung. Q_{It} gibt den Wert der Ladung an, der durch Integration der Strom-Zeit-Kurven nach Gleichung 5-3 erhalten wird. Die Erwartung wäre, dass sich die bewegten Ladungsmengen bei e⁻- und K⁺-Bestrahlung in etwa entsprechen. Die erhaltenen Zusammenhänge lassen sich wie folgt beschreiben:

$$Q_{\text{Na, Vorderseite}} (e^-) = 1/4 Q_{\text{K, Vorderseite}} (e^-) \quad (1)$$

$$Q_{\text{Na, Rückseite}} (e^-) = 9/8 Q_{\text{K, Rückseite}} (e^-) \quad (2)$$

$$Q_{\text{Na, Vorderseite}} (K^+) = 3 Q_{\text{K, Vorderseite}} (K^+) \quad (3)$$

$$Q_{\text{Na, Rückseite}} (K^+) = 1/3 Q_{\text{K, Rückseite}} (K^+) \quad (4)$$

$$Q_{\text{Na, Vorderseite}} (e^-) = 1/2 Q_{\text{Na, Vorderseite}} (K^+) \quad (5)$$

$$Q_{\text{Na, Rückseite}} (e^-) = 6 Q_{\text{Na, Rückseite}} (K^+) \quad (6)$$

$$Q_{\text{K, Rückseite}} (e^-) = 3/2 Q_{\text{K, Rückseite}} (K^+) \quad (7)$$

$$- Q_{\text{It}} (e^-) = 1/9 Q_{\text{It}} (K^+) \quad (8)$$

Dabei bezeichnet der in Klammern stehende Ausdruck die Art der Bestrahlung, entweder mit e⁻ oder mit K⁺. Tiefgestellt sind die beobachtete bewegte Spezies sowie die Seite des Glases, die betrachtet wird. Die Ladungsmengen, die über die Integration des aufgezeichneten Rückseitenstroms erhalten werden, fallen für die beiden Experimente vergleichbar hoch aus. Dabei erscheint es logisch, dass die im K⁺-Experiment bewegte Ladungsmenge durch die zusätzlich eingebrachten Ladungsträger vom Betrag etwas höher ausfällt, als die im e⁻-Experiment gesamte bewegte Ladungsmenge.

(1) Natriumionen sind mobiler als Kaliumionen, dennoch weist hier die durch K^+ transportierte Ladung einen höheren Betrag auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Verhältnisse an der Vorderseite des Glases das mit Elektronen bestrahlt wird, umgekehrt zu denen einer Kationenbestrahlung sind.

(2) Interessanterweise sind die bewegten Ladungsmengen an der Rückseite des Glases nach Elektronenbestrahlung beinahe gleich groß, weisen aber verschiedene Vorzeichen auf. Der Wert der Ladungsmenge stimmt in etwa mit dem aus der I-t-Kurve erhaltenen Wert überein. Der Schluss liegt nahe, dass damit an der Rückseite des Glases Ladungsneutralität herrscht.

(3) Die im Kaliumionen bestrahlten Glas beobachteten Zusammenhänge folgen den bekannten Trends^[4]: Auf Grund des Kaliumioneneintrags erfolgt eine Verdrängung der nativen Ionen. Unter anderem auf Grund der erhöhten Mobilität von Na^+ gegenüber K^+ , ist die über Na^+ bewegte Ladung größer.

(4) An der Rückseite des mit K^+ bestrahlten Glases deuten die Zusammenhänge der bewegten Ladungsmengen daraufhin, dass K^+ an der Rückseite angereichert sind. Wie in [4] bereits beschrieben, ist auch hier eine Interphasenbildung denkbar. Gegebenenfalls ist die Tendenz zur Bildung von Interphasen von dem Ion das nativ ist und eingetragen wird erhöht.

(5)-(7) Im Quervergleich zwischen den beiden Bestrahlungsexperimenten wird deutlich, dass die Bestrahlung mit Elektronen stärker ausgeprägte Effekte im Glas hervorruft, als die Bestrahlung mit K^+ . Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Ionendichte des Elektronenstrahls größer ist. Dies ist auch in Übereinstimmung mit (8).

Wird die Ladung berechnet, die durch die Probe bewegt worden wäre, wenn die Ladungsträgerbewegung die Probe nicht verändert hätte, ergibt sich diese zu $Q_{It}(e^-) = -11.314 \text{ mC}$ und $Q_{It}(K^+) = 8.32 \text{ mC}$.

Durch den Eintrag der K^+ über 120 h wurde die Leitfähigkeit der Probe also um 20 % vergrößert. Die Ladungsträgerseparation, die die Bestrahlung mit e^- zur Folge hatte, führt dagegen zu einer Verminderung der Leitfähigkeit der Probe um 16.8 %. Die Effekte beider Experimente liegen demnach in der gleichen Größenordnung.

Wird die Richtung der bewegten Ladungsmengen berücksichtigt, ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 5-2: Gegenüberstellung der bewegten Ladungen an Vorder- und Rückseite der e^- - und K^+ -Langzeitbestrahlungen unter Berücksichtigung der Bewegungsrichtungen.

	Vorderseite		Rückseite		Summe
	Q_{Na} / mC	Q_K / mC	Q_{Na} / mC	Q_K / mC	$Q_{\text{sum}} / \text{mC}$
e^-	-0.246	+1.02	-1.8	+1.6	+0.57
K^+	+0.45	+0.129	+0.309	+1.112	+2

Dabei beschreibt + die Richtung von der Vorder- zur Rückseite und - die entgegengesetzte Richtung. Die bewegten Ladungsmengen bestätigen die gegensätzliche Bewegung der Ladungsträger im Glas unter e^- -Bestrahlung.

Letztlich ist es nach derzeitigem Kenntnisstand nicht möglich, die aus den ToF-SIMS-Profilen ermittelten bewegten Ladungsmengen so zu verrechnen, dass die über die I-t-Kurven berechneten Ladungsmengen erhalten werden.

Bei der Elektronenbestrahlung ist zwar eine Ladungsneutralität an der Rückseite vorhanden, allerdings befindet sich auf der Vorderseite ein positiver Ladungsüberschuss von etwa 0.6 mC. Es ist wahrscheinlich, dass dieser aus Redoxvorgängen an der Vorderseite entsteht. Denkbar ist hier die Reduktion von Na^+ zu Na^0 durch die ankommenden Elektronen. Die Vorderseitenprofile könnten also unter Zuhilfenahme der Dichte von metallischem Natrium und der Dichte von Natrium im Glas normiert werden.

Allerdings würde diese Normierung wieder nur eine Näherung darstellen, da wahrscheinlich nicht die ersten Schichten des Glases vollständig metallisch sind. Eine Art Legierungsbildung wäre denkbar, aber um die Ausmaße der Zonen mit mehr metallischem Natrium von der mit mehr Bulk-Natrium unterscheiden zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die Bestrahlung mit K^+ weist eine fehlende Ladungsmenge von 8.4 mC in der Ladungsbilanz auf. Unter der Annahme, dass hier die Verhältnisse invers zu denen bei der Elektronenbestrahlung sind, wäre es denkbar, dass sich die fehlende Ladung in einer Interphase und / oder Legierung an und mit der Rückseitenelektrode versteckt.

Wie oben bereits erwähnt, sind zur Überprüfung dieser These weitere Untersuchungen der Schichten von Nöten. Dennoch unterstützen die ToF-SIMS-Profile und die daraus berechneten Ladungen die These, dass durch den Ladungsträgertransport die Probe derart verändert wird, dass eine 20 %-ige Veränderung gegenüber der unveränderten Probe mit Platinrückseite hervorgerufen wird.

Wie im Verlauf der Analyse deutlich wurde, treten zusätzliche Reaktionen auf, wie die Inselbildung von K^+ an der Rückseite des mit K^+ bestrahlten Glases oder Na^+ -Anlagerung an der Vorderseite des mit e^- bestrahlten Glases, die den Ladungstransport beeinflussen. Welche Rolle bei diesen Prozessen der Rückseite und der Grenzfläche Glas-Elektrode zukommen, wird im folgenden Abschnitt genauer untersucht.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass durch den Eintrag eines Ions in ein Glas mit zwei mobilen Ionensorten^[4], an der Vorderseite diese weiter in das Glas hinein transportiert werden. Ist das eingetragene Ion der gleichen Sorte wie eines der mobilen nativen Ionen, bildet sich mit der Zeit eine M^0 -Schicht dieser Ionensorte auf der Vorderseite aus und nur die andere native Ionensorte wird verdrängt.

Wird eine dritte Ionensorte in das Glassystem eingetragen^[4], führt dies zur stufenweisen Verdrängung beider nativen Ionensorten in das Glas hinein. Die Stufen der Verdrängung resultieren dabei aus den unterschiedlichen Mobilitäten der nativen Ionen und deren Konnektivitäten mit dem Netzwerk (kleinerer Radius, größerer Diffusionskoeffizient, höhere Mobilität).

Durch das Aufbringen von Elektronen auf die Oberfläche wird der Transport durch die Redoxpotentiale der nativen Ionen ausgelöst (Triebkräfte Redoxpotential, elektrochemisches Potential). Reicht die Stärke des im Glas induzierten elektrischen Feldes nicht aus, um direkt die Redoxpotentiale beider Ionensorten zu überwinden, bewegt sich nur das Ion mit dem niedrigeren Redoxpotential. Das Oberflächenpotential steigt dabei so lange an, bis das Neutralisationspotential eines der Ionen erreicht ist.

Daraufhin wird dieses zum Transport angeregt und an der Vorderseite neutralisiert. Auf diese Art und Weise ist eine **selektive Anregung** einzelner Ionensorten zum Transport in eine bestimmte Richtung möglich.

Die andere Ionenspezies wird durch diese Prozesse ins Glas hinein verdrängt, wodurch für $t \rightarrow \infty$, eine Verarmungszone an der Vorderseite entsteht, die den Verarmungszonen beim Elektropoling ähnelt. Wird der Prozess nicht abgebrochen, wird die Probe so langsam zersetzt.

Die Rückseiten weisen in beiden Bestrahlungsarten ein inverses Verhalten bezüglich der Potentialverhältnisse im Vergleich zu den entsprechenden Vorderseiten auf. Auch hier kommt es zur Ausbildung von Schichten, die im Fall der e-Bestrahlung den Widerstand der Probe weiter erhöhen, im Fall der K⁺-Bestrahlung die Leitfähigkeit der Probe erhöhen.

Anteile des Rückseitenelektrodenmetalls am Transportprozess

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, liefert die Bestrahlung mit Elektronen Werte für die Leitfähigkeit und Aktivierungsenergien zum Ionentransport, die mit den durch Kationen-BIIT ermittelten Werten gut übereinstimmen. Für die Leitfähigkeitsbestimmungen sind die Daten relevant, die auf einer kurzen Zeitskala, das heißt bei kleinen eingetragenen Ladungsmengen, ablaufen. Auf dieser Zeitskala spielt das verwendete Elektrodenmaterial keine Rolle.

Für das vollständige Verständnis der im Material ablaufenden Prozesse ist es wichtig, auch die Effekte zu untersuchen, die bei großen eingetragenen Ladungsmengen, also auf langen Zeitskalen ablaufen. Auf diesen Skalen weicht die Leitfähigkeit des Materials deutlich von den bekannten Kennwerten ab. Wie im vorigen Abschnitt bereits abgeklungen, ist auf den langen Zeitskalen die Ausbildung einer Na⁺- und K⁺-Verarmungszone an der Rückseite des Materials zu beobachten. Ein Einfluss des verwendeten Rückseitenelektrodenmetalls ist sehr wahrscheinlich.^[16]

Hier werden die Ergebnisse der systematischen Untersuchung des Einflusses der Rückseitenelektrode auf die Transportprozesse vorgestellt. Für die Messungen wurden D263T-Gläser wie in 3.6 beschrieben präpariert und anschließend in Leitfähigkeitsmessungen und Langzeitbestrahlungen untersucht.

Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Rückseitenelektrodenmetall

Die im Rahmen der Leitfähigkeitsmessungen an D263T-Gläsern untersuchten Elektrodenmaterialien waren Cu, Au, Pt, Cr, jeweils als 100 nm dicker Film aufgesputtert, sowie auf eine zwei mm dicke massive Cu- Elektrode aufgeklebt. Die erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven sind in Anhang B in den Abbildungen 0-9 und 0-10 dargestellt. Abbildung 5-12 zeigt die durch eine ARRHENIUS-Auswertung erhaltenen Daten der Gläser mit aufgesputterten Rückseitenelektroden.

Die Daten für das Glas mit der massiven Elektrode sind einen Abschnitt später dargestellt. Die verwendeten Auswertungskriterien sind in Anhang A im Detail aufgeführt.

Wie zu erkennen ist, liegen alle erhaltenen Daten im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze. Allerdings stechen die Punkte für die Chrom-Rückseite bei höheren Temperaturen heraus - sie liegen **oberhalb** von allen anderen Daten und weisen damit eine höhere Leitfähigkeit als die übrigen untersuchten Glas-Metall-Kombinationen auf. Die kalkulierten Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst.

Aus den Strom-Spannungs-Daten ist somit kein direkter Einfluss der Wahl des Rückseitenelektrodenmaterials auf die Transporteigenschaften des Glases erkennbar.

In den Abbildungen 0-19 und 0-20 im Anhang B sind die Strom-Zeit-Kurven für die Leitfähigkeitsdaten in Abhängigkeit der verschiedenen aufgesputterten Rückseitenelektrodenmetalle dargestellt.

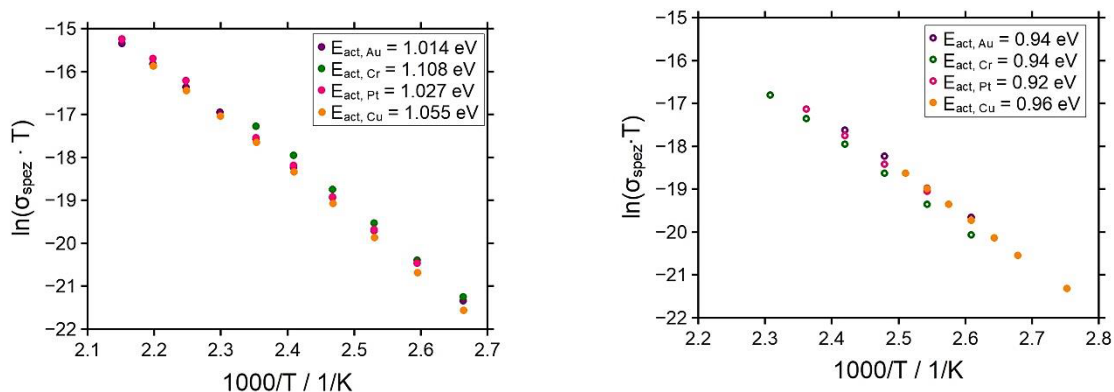


Abbildung 5-12: ARRHENIUS-Auswertungen für e⁻@D263TMe und Cs⁺@D263TMe.

Das grundlegende Verhalten des Rückseitenstroms mit der Zeit ist für alle verwendeten Metallelektroden ähnlich.

Allerdings unterscheiden sich die Kurven in ihrer Intensität (Trend: $|I_{Au}| \approx |I_{Pt}| > |I_{Cu}| \approx |I_{Cr}| > |I_{Cu\text{ massiv}}|$). Die über die gesamte Zeit eingetragene Ladungsmenge variiert ebenfalls stark. Der hierbei erkennbare Trend folgt $|Q_{Cu}| > |Q_{Cr}| > |Q_{Cu\text{ massiv}}| > |Q_{Au}| > |Q_{Pt}|$. Die eingetragene Ladungsmenge korreliert mit der Dauer der jeweiligen Messung. Diese war für Cu am höchsten.

Für die Metalle Au und Pt konnten alle Daten in die Auswertung mit einbezogen werden. Für Chrom liegt die kritische eingetragene Ladungsmenge bei $Q_{crit} = -0.76\text{ mC}$ und für Kupfer bei $Q_{crit} = -17.37\text{ mC}$. Aus diesen Vergleichen wird deutlich, dass die Wahl des Rückseitenelektrodenmaterials einen deutlichen Einfluss auf das Verhalten des Rückseitenstroms und damit auch auf andere Eigenschaften des Systems *Festkörperelektrolyt-Elektrode* besitzt.

Um einen Vergleich zu den Kationen-Bestrahlungen zu haben, wurde das obige Experiment analog mit Cs^+ -Bestrahlung durchgeführt. Die entsprechenden Strom-Spannungs-Daten sind im Anhang B in den Abbildungen 0-13 und 0-14 dargestellt. Auch hier ist kein direkter Einfluss der Rückseitenelektrode auf den Verlauf des Stroms mit der Spannung zu erkennen.

Abbildung 5-12 rechts enthält die ARRHENIUS-Auftragung der Daten für die Cs^+ -Bestrahlung. Alle erhaltenen Daten liegen im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze.

Die Punkte für die Chrom-Rückseite sind auch hier bei höheren Temperaturen auffällig, in diesem Experiment liegen sie **unterhalb** von allen anderen Daten. Damit weisen sie eine niedrigere Leitfähigkeit als die übrigen untersuchten Glas-Metall-Kombinationen auf. Die Daten für die Messung mit der Kupfer-Rückseite sind nur der Vollständigkeit halber mit dargestellt.

Es war hier nicht möglich, die Daten nach dem in Anhang A beschriebenen Kriterium zu analysieren. Daher sind die Datenpunkte auch als gefüllte Punkte abgebildet. Tabelle 5-3 enthält ebenfalls die ermittelten Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur sowie die berechneten Aktivierungsenergien für die Bestrahlung mit Cs^+ . Der Vollständigkeit halber sind die Werte aus Abschnitt 5.1 für eine Bestrahlung mit K^+ an einem aufgeklebten D263T-Glas ebenfalls mit aufgelistet.

Tabelle 5-3: Überblick über die Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien für D263T-Gläser mit verschiedenen Rückseitenmetallen.

Rückseite	$\sigma_{298\text{ K}} / \text{S/cm}$ über e^-	$E_{\text{act}} / \text{eV}$ über e^-	$\sigma_{298\text{ K}} / \text{S/cm}$ über Cs^+	$E_{\text{act}} / \text{eV}$ über Cs^+	$\sigma_{298\text{ K}} / \text{S/cm}$ über K^+	$E_{\text{act}} / \text{eV}$ über K^+
Au	5.609×10^{-16}	1.01	2.864×10^{-15}	0.94	x	x
Pt	5.138×10^{-16}	1.03	2.945×10^{-15}	0.92	x	x
Cu	3.196×10^{-16}	1.06	2.119×10^{-15}	0.96	x	x
Cr	2.688×10^{-16}	1.11	1.900×10^{-15}	0.94	x	x
Cu geklebt	1.156×10^{-15}	0.98	x	x	9.179×10^{-16}	1.01

Die Leitfähigkeiten für die aufgesputterten Metalle folgen unter e^- -Bestrahlung dem Trend $\sigma_{\text{Cr}} > \sigma_{\text{Cu}} > \sigma_{\text{Au}} > \sigma_{\text{Pt}}$. Unter Cs^+ -Bestrahlung verläuft der Trend genau **invers** dazu: $\sigma_{\text{Cr}} < \sigma_{\text{Cu}} < \sigma_{\text{Au}} < \sigma_{\text{Pt}}$. Die über Cs^+ -Bestrahlung erhaltenen Werte sind im Vergleich zu den über e^- -Bestrahlung erhaltenen Werten eine Größenordnung größer. Auch in den Aktivierungsenergien ist ein deutlicher Trend erkennbar. Für e^- -Bestrahlung folgt dieser $E_{\text{act,Cr}} > E_{\text{act,Cu}} > E_{\text{act,Pt}} \approx E_{\text{act,Au}}$. Für Cs^+ -Bestrahlung liegen die Werte näher beieinander: $E_{\text{act,Cu}} > E_{\text{act,Cr}} = E_{\text{act,Au}} > E_{\text{act,Pt}}$. Die Verwendung einer aufgeklebten Elektrode scheint die Ursache für die Unterschiede zu unterdrücken. Hier sind sowohl die Werte für die Leitfähigkeit als auch für die Aktivierungsenergie in guter Übereinstimmung im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen miteinander. Dies ist ein erster Hinweis auf den eventuellen Einfluss der Dicke der Elektrode auf das Transportverhalten in der Probe. Dieser wird einen Abschnitt später genauer diskutiert.

Die Tatsache, dass die beobachteten Trends für die aufgesputterten Rückseitenelektroden genau invers zueinander verlaufen, lässt vermuten, dass die Eigenschaft, die diese Trends hervorruft, durch das Zusammenspiel der bestrahlenden Spezies mit dem verwendeten Material der Rückseitenelektrode entsteht. In diesem Zusammenhang scheint es sinnvoll, sich den in der Impedanzspektroskopie verwendeten Begriff des blockierenden Elektrodenmaterials einmal genauer anzuschauen.

Wird in der Impedanzspektroskopie von blockierenden Elektroden gesprochen, bezieht sich das auf das verwendete Metall. Die dabei verwendeten Metalle, wie Gold oder Platin sind für Ionen blockierend, lassen aber Elektronen passieren.^[15,16] Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, bilden sich bei der Bestrahlung eines D263T-Glases mit Elektronen auf der Langzeitskala Verarmungszonen an den Grenzflächen aus. So auch an der Grenzfläche *Glas-Metallelektrode* an der Rückseite. Die Eigenschaften dieser Zonen werden durch die Eigenschaften des Metalls wie dessen Redoxpotential, Tendenz zur Clusterbildung oder Ausbildung durchgehender Schichten, aktivierende oder passivierende Wirkung, Mobilität, Valenzzustände und weitere maßgeblich mit bestimmt.

Mit diesem Wissen lassen sich die aus Tabelle 5-3 zusammengefassten Trends erklären:

Die Rückseitenmetalle sind für Elektronen durchlässig, für Ionen aber blockierend. Chrom bildet im Vergleich die homogenste und damit stabilste Schicht aus daher können die e^- besonders ungehindert abfließen, die Cs^+ finden aber keinerlei Möglichkeit, um doch durch die Elektrode zu dringen. Die Cu^+ zeigen mitunter die Eigenschaft, als mobiles Ion in das Glasmaterial überzugehen^[239], wohingegen Gold und Platin stark zu einer Clusterbildung auf dem Glas tendieren und davon auszugehen ist, dass die aufgetragenen Metallfilme nicht durchgängig sind. Dies war auch experimentell zu beobachten. Die Schichten von Au und Pt waren leicht mit einem Papiertuch abwischbar und sahen durchscheinend aus, wohingegen die Cr-Schicht kaum kratzbar und metallisch spiegelnd erschien.

Die Werte der Aktivierungsenergien für die Elektronenbestrahlung deuten auf Reaktionen von Chrom und Kupfer an der Rückseite mit dem Glas hin, die die Aktivierung des Transports im Vergleich zu den Elektroden aus Gold und Platin behindern. Dies könnten Legierungsbildung im Fall von Chrom und die Mobilisierung von Cu^+ als drittes mobiles Ion im Glas sein.

Für die Bestrahlung mit Cs^+ stimmen die Aktivierungsenergien im Rahmen der Fehlergrenzen überein, so dass eine Streuung der Werte nicht diskutiert werden muss. Dies lässt darauf schließen, dass die Vorgänge, die unter Elektronenbestrahlung zu variierenden Werten für E_{act} in Abhängigkeit des Rückseitenmetalls führen, unter Cs^+ -Bestrahlung nicht ablaufen.

Mit dem Wissen aus dem vorherigen Kapitel fallen an dieser Stelle sofort die unterschiedlich gerichteten Transportvorgänge unter Cs^+ - im Vergleich zu e^- -Bestrahlung als mögliche Ursache auf.

Die Abbildungen 0-15 und 0-16 in Anhang B enthalten die Strom-Zeit-Kurven für die Leitfähigkeitsdaten in Abhängigkeit der verschiedenen aufgesputterten Rückseitenelektrodenmetalle für die Bestrahlung mit Cs^+ . Auch hier weisen alle Kurven ein grundsätzlich ähnliches Verhalten auf.

Der beschriebene Trend folgt: $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Cr} > \text{Cu}$. Die gesamten bewegten Ladungsmengen variieren auch hier deutlich. Der Trend $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Cr} > \text{Cu}$ folgt dem Trend der Intensitäten, verläuft aber ebenfalls invers zu dem bei der Bestrahlung mit Elektronen beobachteten Trend ($|I_{\text{Cu}}| > |I_{\text{Cr}}| > |I_{\text{Au}}| > |I_{\text{Pt}}|$). Soweit sind die Daten in sich selbstkonsistent. Die entsprechenden Gesamt- und kritischen Ladungsmengen sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Bei der Bestrahlung mit Cs^+ war es nicht möglich, Q_{crit} auf die Weise zu erhalten, wie bei der Bestrahlung mit e^- , da hier die Messreihenfolge von hohen zu niedrigen Temperaturen gewählt wurde.

Tabelle 5-4: Bewegte und kritische Ladungsmengen für die verschiedenen Rückseitenmetalle bei e^- und Cs^+ -Bestrahlung zur Leitfähigkeitsmessung.

Rückseite	$Q_{\text{gesamt}} / \text{mC} (e^-)$	$Q_{\text{crit}} / \text{mC} (e^-)$	$Q_{\text{gesamt}} / \text{mC} (\text{Cs}^+)$
Au	-9.27532368	x	0.376651872
Pt	-8.546107741	x	0.421569684
Cu	-49.23495241	-17.3725173	0.14654124
Cr	-11.27213874	-0.755074145	0.263337462
Cu massiv	-9.977841972	-2.44782216	x

Auf Grund der höheren Blindstromdichte des Elektronenstrahls, fallen die bewegten Ladungsmengen unter Elektronenbestrahlung eine Größenordnung größer aus, als unter Cs^+ -Bestrahlung.

Weitere Untersuchungen zu Rückseitenelektroden

Um den Einfluss des Elektrodenmaterials auf die Transportprozesse im Glas besser verstehen zu können, wurden Langzeitbestrahlungen an Gläsern mit den jeweilig verschiedenen Rückseitenelektroden durchgeführt. Die Proben wurden dabei wie in 3.6 beschrieben präpariert. Im Anschluss an die Langzeitmessungen wurden ToF-SIMS-Untersuchungen der Probenvorder- und -rückseiten vorgenommen, um über die Konzentrations-Tiefenprofile Rückschlüsse auf die Transportvorgänge an den jeweiligen Grenzflächen ziehen zu können.

In den Abbildungen 5-13 bis 5-20 sind die Rohdaten dieser Vorder- und Rückseitenprofile für jedes verwendete Rückseitenelektrodenmaterial dargestellt. Bei den aufgeklebten Proben war es leider nicht möglich, zerstörungsfrei an die Grenzfläche zwischen Glas und Rückseitenelektrode zu gelangen. Daher existieren für diese Proben nur Vorderseitenprofile.

Wo es möglich war, wurde die x-Achse der Rückseitenprofile invertiert, so dass die Abbildungen links die Vorderseite der Probe zeigen, mittig den Bulk und rechts die Rückseite der Probe, in geometrisch sinnvoller Reihenfolge.

Wie bereits erwähnt, ist die Annahme einer konstanten Sputterrate eine Näherung. Dennoch sind die Daten hier gegen die mittels Dektak ermittelten Kratertiefen aufgetragen. Besonders für das Vorder- und Rückseitenprofil des Glases mit der Kupfer-Rückseite weicht die Tiefenskalierung deutlich um einen Faktor drei an der Vorderseite und einen Faktor zehn an der Rückseite gegenüber den anderen Profilen ab.

Für die Profile mit den Rückseiten Au, Cr und Cu wurden Spuren des Rückseitenmetalls auch auf der Vorderseite detektiert. Die Spuren folgen deutlich dem Verlauf des Natrium-Signals. Diese Vorderseitenprofile weisen alle auch die Anreicherung von Na^+ in einem ausgeprägten Maximum vor dem Anstieg der Bulk-Signale B^+ und Si^+ auf. Das Maximum ist für das Glas mit der Cu-Rückseite am intensivsten ausgeprägt und überspannt einen Bereich von knapp 100 nm Tiefe, bevor die Bulk-Signale ansteigen. Für Gold und Chrom ist dieser Bereich „vor dem Glas“ nur etwa 10 nm tief. Nachdem die Bulk-Signale detektiert werden, fallen für alle vier Profile die Natrium-Signale über einen Bereich von 30 nm (Au), 40 nm (Pt), 30 nm (Cr) und 200 nm (Cu) auf das Bulk-Niveau für Na^+ ab.

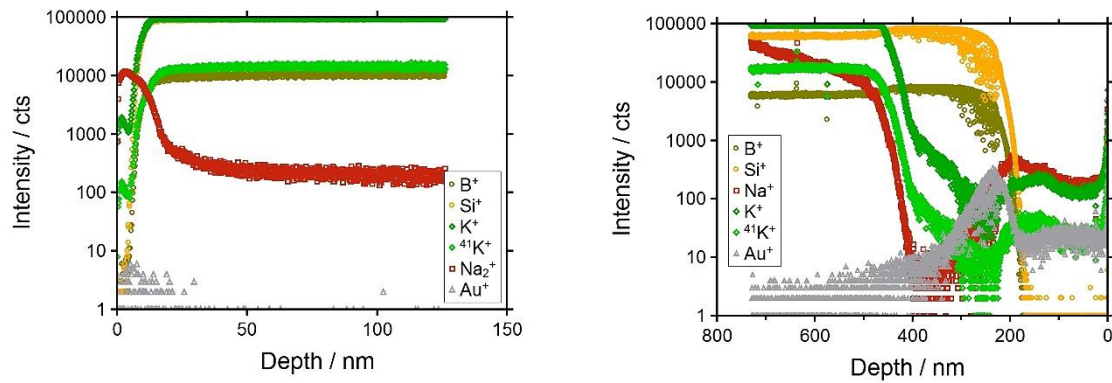


Abbildung 5-13: Konzentrations-Tiefenprofile der Vorder- und Rückseite für ein langzeitbestrahltes D263T-Glas mit Au-Rückseite.

Das Verhalten der K^+ -Signale im Vorderseitenprofil ist für alle vier Profile sehr ähnlich. Im Bereich vor dem Glas weisen die Signale der Kaliumisotope ein lokales Minimum auf, das bei Gold einen Faktor drei über einen Bereich von ca 5 nm ausmacht. Bei Platin wird dieses Minimum auch in den glasbildenden Signalen Si^+ und B^+ wieder gefunden und macht eine Intensitätsänderung von einem Faktor drei über eine Tiefe von 10 nm aus.

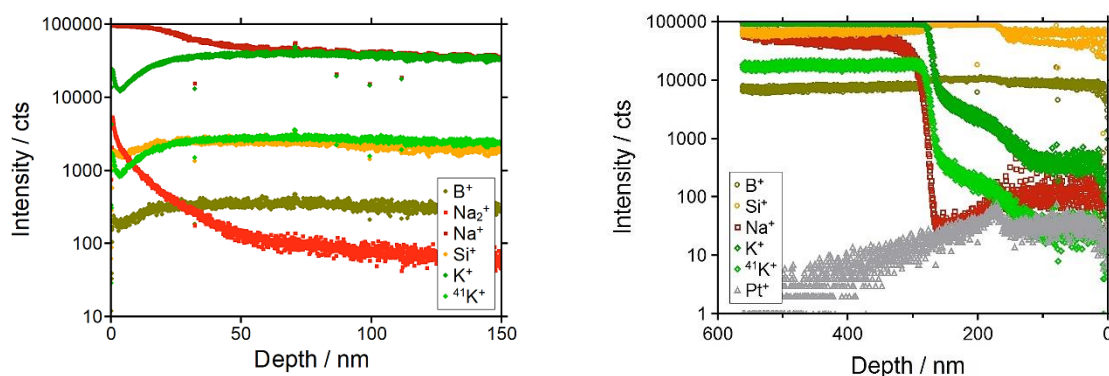


Abbildung 5-14: Konzentrations-Tiefenprofile der Vorder- und Rückseite für ein langzeitbestrahltes D263T-Glas mit Pt-Rückseite.

Das Profil mit der Chrom-Rückseite weist eine stärkere Intensitätsänderung auf, hier macht das Minimum eine Änderung um einen Faktor zehn über einen Bereich von 10 nm aus. Das Profil mit der Kupfer-Rückseite weist eine Intensitätsänderung von über einem Faktor zehn über einen Bereich von knapp 90 nm auf.

Im Vergleich der Rückseitenprofile miteinander sind für die Profile mit den Rückseiten Au, Pt und Cr die Bereiche der aufgesputterten Elektrode deutlich zu erkennen. Dieser zeichnet sich durch ein Plateau der Signale sowie um den Faktor 1000 verringerte Intensitäten gegenüber dem Bulk aus.

Für die Cr- und Au-Rückseite sind im Bereich der Elektrode keine Bulk-Signale detektierbar. Der Übergang zum Glasmaterial ist gekennzeichnet durch einen Peak im Signal des Rückseitenmaterials.

Für das Au-Rückseitenprofil weist das Na^+ -Signal eine leichte Anreicherung an der Oberfläche der Rückseite bei 0 nm auf. Im Bereich der Elektrode steigt es Richtung Glas-Übergang leicht an, durchläuft einen Peak sowie ein deutlich ausgeprägtes Minimum, bevor es bei 400 nm steil und ab 450 nm etwas flacher auf das Bulk-Niveau ansteigt. Die K^+ -Signale scheinen ebenfalls an der Rückseite angereichert.

Im Gegensatz zum Na^+ -Signal durchlaufen sie den Peak kurz vor dem eigentlichen Glas-Übergang. Anschließend bilden auch sie ein deutliches Minimum aus. Dieses liegt allerdings etwa 150 nm näher an der Grenzfläche zum Metall bei 250 nm. Der Anstieg auf Bulk-Niveau erfolgt auch für die K^+ -Signale in zwei Stufen verschiedener Steilheit; Bulk-Niveau wird ab einer Tiefe von etwa 440 nm erreicht.

Die Anstiegsfronten auf Bulk-Niveau liegen sowohl für Na^+ als auch für K^+ bereits im Glas, also nachdem der Anstieg der glasbildenden Elemente bereits erfolgt ist. Dieser liegt bei 200 nm. Der Peak des Au-Signals liegt bei 220 nm. Das Signal fällt zum Glasbulk hin exponentiell ab. Abbildung 5-15 zeigt die entsprechenden 2D-Intensitätsplots für Au^+ , Na^+ und K^+ . Darin ist deutlich zu sehen, dass die Natriumverteilung inhomogen über den Sputterkrater verläuft.

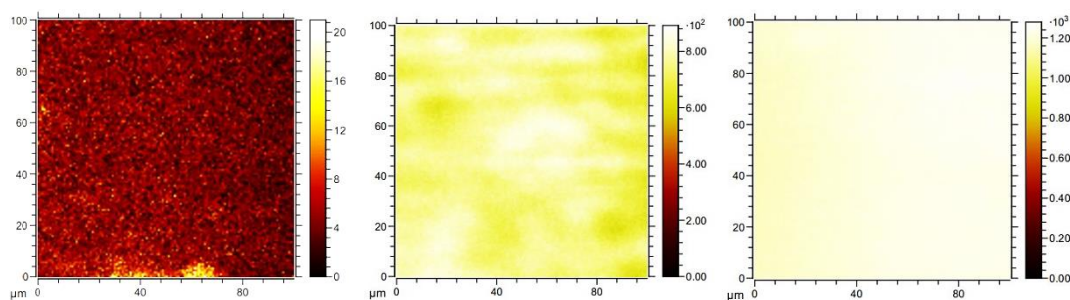


Abbildung 5-15: 2D ToF-SIMS Intensitäten für D263TAu für die Elemente Au, Na, K.

Für das Pt-Rückseitenprofil verläuft das Na^+ -Signal ähnlich wie bei der Au-Rückseite. Allerdings weist es keine Anreicherung an der Oberfläche der Rückseite auf.

Bei etwa 130 nm durchläuft es einen kleinen Peak, an den sich im Glas ein Minimum bei 370 nm anschließt. Der Anstieg auf Bulk-Niveau verläuft wieder mit zwei verschiedenen Steigungen über einen Bereich von 300 nm.

Die K^+ -Signale hingegen scheinen an der Oberfläche der Rückseite verdrängt. Nach dem Elektrodenplateau steigen sie ab 100 nm mit drei verschiedenen Steigungen über einen Bereich von 200 nm auf Bulk-Niveau an.

Das Pt-Signal zeigt im Übergangsbereich zum Glas einen kleinen Peak bei etwa 180 nm. Im Glas fällt auch das Pt-Signal exponentiell ab. Die B^+ - und Si^+ - Signale sind über den gesamten Profilbereich in beinahe unveränderter Intensität detektiert worden. Bei etwa 140 nm weisen beide Signale aber eine Stufe auf Bulk-Niveau auf.

Abbildung 5-16 stellt eine 2D-Intensitätsverteilung für Pt^+ , Na^+ , K^+ und Si^+ dar. Darin ist deutlich zu sehen, dass Platin nur in voneinander isolierten Inseln auf dem Glas detektierbar ist. In einem Bereich scheint K^+ in Inseln angereichert, während Si^+ und Na^+ in diesem Bereich weniger intensiv vorhanden sind.

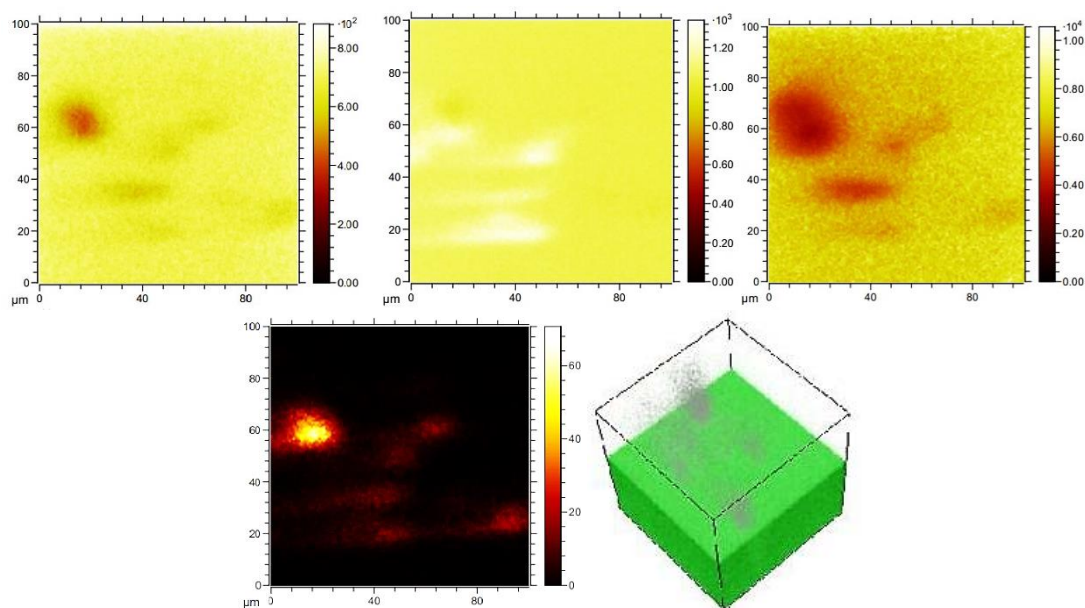


Abbildung 5-16: 2D ToF-SIMS Intensitäten für D263TPt für die Elemente K, Na, Si, Pt (von links nach rechts), sowie 3D gerenderte Intensitätsverteilung von Pt (grau) und $41K^+$ (grün).

Für das Cr-Rückseitenprofil verläuft das Na^+ -Signal ähnlich zu dem im Au-Rückseitenprofil. Hier ist ebenfalls eine Anreicherung an der Oberfläche der Rückseite bei 0 nm zu sehen. Der Verlauf im Elektrodenplateau ist von zwei Minima und einem sanften Anstieg zum Glasübergang gekennzeichnet.

Am Übergang weist das Na^+ -Signal einen kleinen Peak auf und zwischen 300 und 350 nm ein Minimum. Der Anstieg auf Bulk-Niveau verläuft steil über einen vergleichsweise kleinen Bereich von 50 nm.

Die K^+ -Signale sind ebenfalls an der Oberfläche der Rückseite angereichert. Über den Elektrodenbereich fallen sie um etwa einen Faktor zehn ab, durchlaufen am Übergang ins Glasmaterial einen kleinen Peak und bilden anschließend, wie Na^+ ein Minimum bei 300 nm aus. Der Anstieg auf Bulk-Niveau erfolgt anschließend wieder in zwei Stufen im Bereich von 300 - 350 nm und 350 - 390 nm.

Das Chrom-Signal ist im Elektrodenbereich das intensivste Signal. Es bildet bei 280 nm einen deutlichen Peak aus und fällt anschließend exponentiell ins das Glasmaterial ab. Die glasbildenden Elemente B^+ und Si^+ weisen bei etwa 240 nm einen steilen Anstieg auf Bulk-Niveau auf. Es ist zu beachten, dass das aufgebrauchte Elektrodenmaterial auch hier nur 100 nm waren. An diesem Profil zeigt sich also deutlich, dass die Annahme einer Korrektur benötigt.

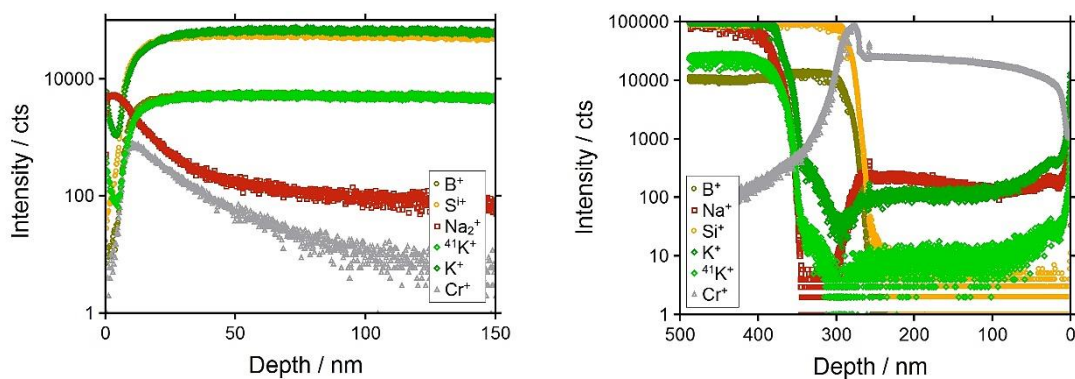


Abbildung 5-17: Konzentrations-Tiefenprofile der Vorder- und Rückseite für ein langzeitbestrahltes D263T-Glas mit Cr-Rückseite.

In Abbildung 5-18 sind die entsprechenden 2D-Intensitätsauftragungen für Na^+ und K^+ dargestellt. Daraus wird deutlich, dass in diesem Fall keine ausgeprägten Inselbildungen oder Inhomogenitäten vorliegen.

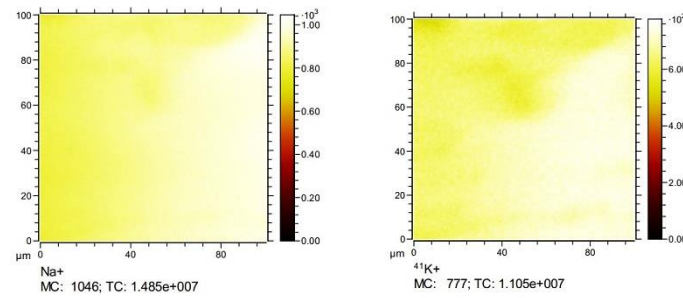


Abbildung 5-18: 2D ToF-SIMS Intensitäten für D263TCr für Na⁺, K⁺.

Wie bereits angesprochen, nimmt das Rückseitenprofil für Kupfer in Abbildung 5-19 eine besondere Stelle in Bezug auf die Tiefenskalierung ein. Die Signale an der Rückseite scheinen alle im Vergleich zu den anderen Profilen verschmiert.

Das Na⁺-Signal ist in einem Bereich von 0 bis 1000 nm konstant und scheint bei 0 nm einen kleinen Peak zu durchlaufen. Der Anstieg auf Bulk-Niveau verläuft einstufig und beginnt bei etwa 1200 nm; das Bulk-Niveau wird aber bis zum Ende des Profils nicht erreicht.

Das K⁺-Signal verhält sich ähnlich wie das Na⁺-Signal, allerdings verläuft dessen Anstieg auf Bulk-Niveau mit einer stärkeren Krümmung. Diese Krümmung ähnelt der des Si⁺-Signals, das von 500 nm aus steil und ab 800 nm etwas flacher anzusteigen scheint.

Interessanterweise weist das Cu⁺-Signal an der Oberfläche der Rückseite eine minimale Intensität auf und steigt von dort aus ebenfalls kontinuierlich an, ohne im Bereich des Profils noch einen konstanten Wert zu erreichen oder auf 0 abzufallen. Ein deutlicher Metall-Glas-Übergang kann in diesem Profil nicht identifiziert werden.

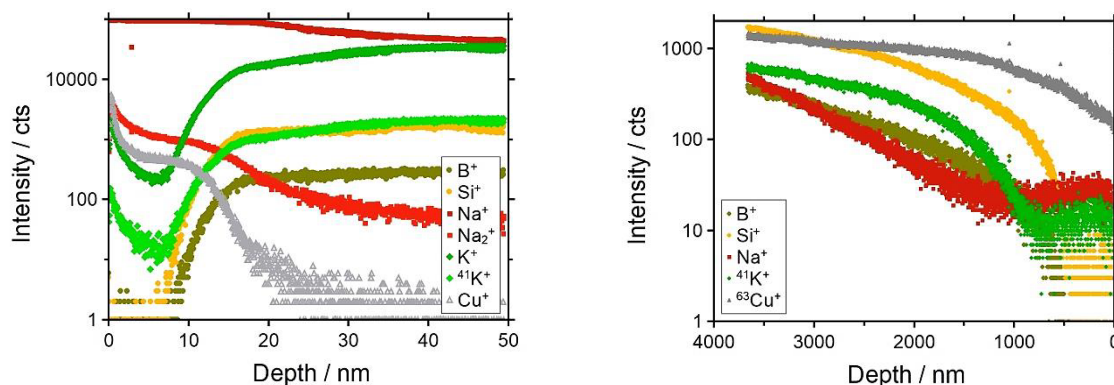


Abbildung 5-19: Konzentrations-Tiefenprofile der Vorder- und Rückseite für ein langzeitbestrahltes D263T-Glas mit Cu-Rückseite.

In Abbildung 5-20 sind die entsprechenden 2D-Intensitätsdiagramme für Cu^+ , Na^+ und K^+ dargestellt. Sie verdeutlichen, dass Kupfer entlang eines säulenförmigen Profils in das Glasmaterial eingetragen wurde.

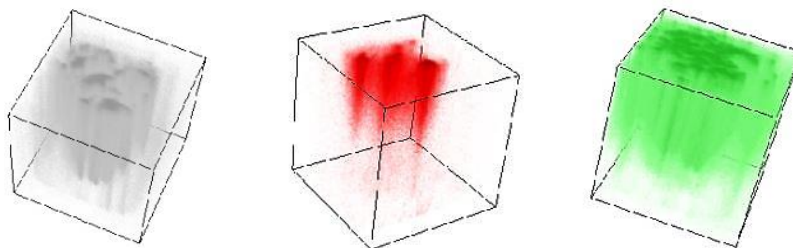


Abbildung 5-20: 3D ToF-SIMS Intensitätsverteilungen für D263TCu für Cu^+ (grau), Na^+ (rot) und K^+ (grün).

Analog zu der Vorgehensweise im vorigen Abschnitt, wurden auch für diese Konzentrations-Tiefenprofile die eingetragenen und verdrängten Ladungsmengen berechnet. Diese sind für die verschiedenen Rückseitenmetalle in Tabelle 5-5 dargestellt. Die zugehörigen normierten Profile sind im Anhang B in den Abbildungen 0-11 und 0-12 dargestellt.

Tabelle 5-5: Gegenüberstellung der bewegten Ladungen an Vorder- und Rückseite der e-Langzeitbestrahlungen verschiedener Rückseitenmetalle.

Metall	Vorderseite		Rückseite		
	$Q_{\text{Na}} / \text{mC}$	Q_{K} / mC	$Q_{\text{Na}} / \text{mC}$	Q_{K} / mC	$Q_{\text{I-t}} / \text{mC}$
Au	0.24	0.589	3.59	1.82	-8.479
Pt	0.43	0.77	1.99	1.89	-6.216
Cr	0.40	1.003	3.94	1.159	-4.213
Cu	2.16	0.135	37.15	13.0169	-10.023

Für die normierten Profile ist anzumerken, dass zur Berechnung der Ladungsmengen das entsprechende Signal auf die gleiche Art und Weise normiert wurde, wie an der Vorderseite. Dabei ist nicht ohne weiteres gesichert, dass an der Rückseite nicht noch weitere Prozesse in einer Normierung berücksichtigt werden müssen, als die schlichte Bewegung der beiden mobilen nativen Ionen.

Beispielsweise könnte bei dem Profil mit Kupferrückseite eine Berücksichtigung der Cu^+ in der Normierung überlegt werden. Weiterhin wurde der gesamte Signalverlauf von Na^+ beziehungsweise K^+ zur Berechnung der Ladungsmenge integriert. Damit wird die Annahme getroffen, dass sich Na^+ und K^+ im Bereich der Elektrode genauso verhalten wie im Glas und, dass sie weiterhin als ionische Spezies vorliegen.

Die Werte für die Ladungsmengen der Rückseitenprofile sollten daher also lediglich als Angabe von Tendenzen verstanden, den absoluten Werten aber weniger Bedeutung zugemessen werden. Es werden daher im Folgenden auch nur qualitative Aussagen über die bewegten Ladungsmengen an der Rückseite getroffen. Dass die Normierung der Profile nicht alle ablaufenden Prozesse vollständig berücksichtigt, lässt auch der Vergleich mit der über die Strom-Zeit-Kurve erhaltenen bewegten Ladungsmenge vermuten.

Es fällt auf, dass die an der Vorderseite bewegten Ladungen mit Ausnahme des Profils für das Glas mit der Platinrückseite, deutlich kleiner ausfallen, als an der Rückseite. Weiterhin ist die durch Na^+ bewegte Ladungsmenge immer größer als die durch K^+ bewegte. Dies lässt sich mit der um den Faktor 15 größeren Mobilität von Na^+ gegenüber K^+ begründen.^[4] Für die Vorderseite ergeben sich die folgenden Trends Q_{Na^+} , Q_{K^+} : $\text{Pt} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Au}$ und für die Rückseite: Q_{Na^+} : $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Cr} \approx \text{Pt}$ und Q_{K^+} : $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Cr} > \text{Pt}$.

In Abbildung 5-21 sind die entsprechenden Strom-Zeit-Kurven für die oben diskutierten Langzeitbestrahlungen dargestellt. Die darüber berechneten Ladungsmengen sind ebenfalls in Tabelle 5-5 dargestellt. Hier ergibt sich die Trend-Reihenfolge $|Q_{\text{Cu}}| > |Q_{\text{Au}}| > |Q_{\text{Pt}}| > |Q_{\text{Cr}}|$.

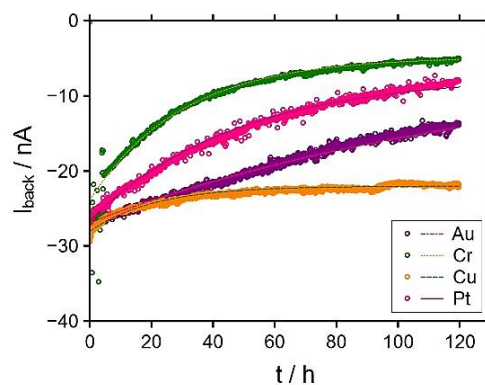


Abbildung 5-21: Strom-Zeit-Kurven für die Langzeitbestrahlungen der Art e@D263TMe.

Im Fall der Elektrodenmaterialien Au, Cr und Pt führt die Anlagerung von Elektronen an der Vorderseite des Materials zu einer kollektiven Bewegung der Na^+ und K^+ aus dem Bulk zur Vorderseite des Glases. Dadurch entsteht an der Rückseite eine negativ geladene Verarmungszone. Unter der Annahme einer ideal blockierenden Elektrode, kann diese negative Überschussladung nicht direkt neutralisiert werden. Da dem Autor für Borosilikatgläser keine Berichte über elektronische Leitfähigkeit bekannt sind, wird die Annahme getroffen, dass anfänglich keine Elektronenbewegung im Material stattfindet. Diese Situation ist vergleichbar mit der beim Elektropoling, wie in [6] genauer erläutert wird.^[16]

Auf Grund der negativen Überschussladung in der Verarmungszone beginnt hier der Potentialabfall bis zum Erreichen der Durchbruchfeldstärke. Ist diese erreicht, können Elektronen in die Elektrode übertreten und so die Zone teilweise entladen - die Feldstärke sinkt wieder.^[16]

Das Ausmaß des Potentialabfalls in der Zone ist abhängig von der Dicke des Verarmungsbereiches. Zonendicken auf der atomaren Skala hätten nur einen geringen Potentialabfall zur Folge. Aus diesem Grund ist es möglich, auf kurzen Zeitskalen die Leitfähigkeit korrekt zu bestimmen. Mit der Zeit wächst die Verarmungszone auf Grund der größeren eingetragenen Ladungsmenge allerdings an und damit steigt auch der Potentialabfall über die Zone an.^[16]

Abbildung 5-22 stellt die zeitliche Entwicklung des Potentials Φ_d mit der Tiefe der Probe dar.

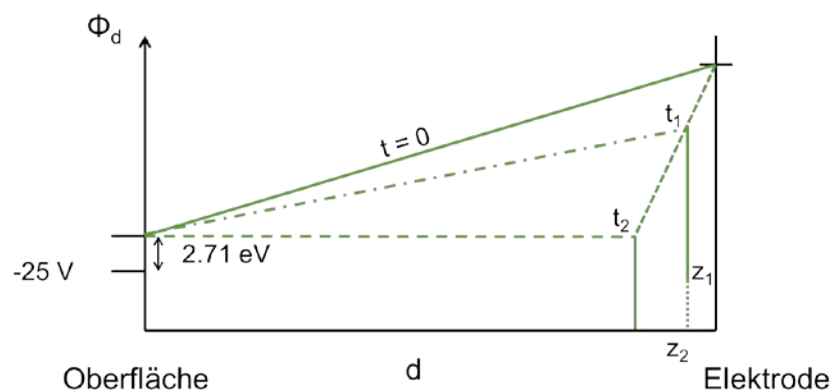


Abbildung 5-22: Φ - d -Diagramm für die Ausbildung der Verarmungszone an der Rückseite des Glases.^[16]

Zum Zeitpunkt $t=0$ fällt das Potential noch linear über die gesamte Probe ab. Die Grenzflächen *Vakuum / Probe* und *Probe / Rückseitenelektrode* führen auf Grund ihrer verschiedenen elektrochemischen Potentiale zu einer Stufe im (Volta-)Potential. Diese Stufen sind beispielsweise als Offset in den J-U-Kurven wieder zu finden.^[16]

Mit der Zeit (t_1) entsteht eine geladene Zone (z_1) an der Grenzfläche zur Rückseitenelektrode. Diese hat einen lokalen Potentialabfall zur Folge. Mit fortschreitender Zeit (t_2) wächst die Verarmungszone immer weiter an und der Potentialabfall über die Zone steigt an, bis das Potential schlussendlich nur noch über die Verarmungszone (z_2) abfällt. Zu diesem Zeitpunkt besteht kein Potentialgradient über die Probe mehr, so dass der Ladungstransport erliegt.^[16]

Die Verarmungszone kann als blockierende Zone (englisch: *blocking layer*, kurz: BL) bezeichnet werden, da das Potential über eine Zone abfällt, in der keine mobilen Ladungsträger vorliegen.

Unter der Annahme, dass die Grenzfläche zwischen Probe und Elektrodenmaterial nicht ideal blockiert, ist es denkbar, dass elektrochemische Prozesse an der Elektrode zur Zersetzung des Elektrodenmaterials führen. Auf diese Art und Weise ist es dann möglich, dass sich ionische Zersetzungsprodukte in der Verarmungszone anreichern. Dies hätte zur Folge, dass der aufgenommene Rückseitenstrom mit der Zeit nicht auf 0 nA zurückgeht, wie es in Elektropoling-Experimenten der Fall ist.^[16]

Wie bereits zuvor diskutiert, bewegen sich die mobilen Ionen im Fall einer Kationen-Bestrahlung zur Rückseite, wo sie mit den Elektronen der Elektrode eine neutrale Interphase bilden.^[4] Für die Bestrahlung mit Elektronen wird diese Phase an der Vorderseite des Glasmaterials gefunden. Daher wird eine Stufe im Volta-Potential über die Vorderseite erwartet, die in etwa dem Redoxpotential von Natrium in wässrigem Milieu ($E^\circ = -2.71 \text{ eV}$) entspricht.^[369]

Die diskutierten Verarmungszonen lassen sich in allen Elektronen-Bestrahlungsexperimenten wiederfinden. Für die Messungen mit Gold-, Chrom- und Platinrückseite weisen die Tiefenprofile scharfe Kanten am Übergang zwischen Bulk und Verarmungszone auf.

Da in diesen drei Fällen kaum Elektrodenmaterial im Glas nachgewiesen werden konnte, ist es wahrscheinlich, dass Elektronenwanderung durch das Material auf Grund des Überschreitens der Durchbruchfeldstärke hier die Hauptursache für die Neutralisation darstellt. Dies ist konsistent mit den gemessenen Strom-Zeit-Daten (Abbildung 5-21).^[16,17]

Der Widerstand in der jeweiligen Verarmungszone wird, wie Gleichung 5-7 verdeutlicht, durch die Spezies mit der niedrigsten spezifischen Leitfähigkeit dominiert.

$$\sigma_{\text{spez}}(\text{Zone}) = \sum_{\text{M}} \sigma_{\text{spez}}(\text{M}^+) + \sigma_{\text{spez}}(\text{e}^-) + \sigma_{\text{spez}}(\text{M}_{\text{Elektrode}}^+)$$

Gleichung 5-7: Berechnung der Leitfähigkeit der Verarmungszone.

Im Langzeitlimit ($t \rightarrow \infty$) wird $\sigma_{\text{spez}}(\text{M}^+)$ sehr sehr klein ($\sigma_{\text{spez}}(\text{M}^+) \rightarrow 0$), da nahezu alle nativen Ionen die Zone verlassen haben. Dagegen bleibt $\sigma_{\text{spez}}(\text{e}^-)$ so lange klein, wie die Durchbruchfeldstärke noch nicht erreicht ist.

Mit Hilfe einer Funktion der Form wie in Gleichung 5-8 gegeben, konnten die Strom-Zeit-Daten aus Abbildung 5-21 angepasst werden. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5-6 aufgelistet.

$$I(t) = I_0 + (I_0 - I_2) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Gleichung 5-8: Fitfunktion für Strom-Zeit-Daten.

$$I(x) = I_2 + I_1 \cdot e^{-x}$$

Gleichung 5-9: Strom-Zeit-Daten in Abhängigkeit von I_1 und I_2 .

Dabei ist I_2 der Strom für $t \rightarrow \infty$ und $I_1 = I_0 - I_2$, wobei I_0 der Anfangswert der Strommessung ist. I_2 kann als Maß für die Blockierungseigenschaften der Elektrode genommen werden. Ein großer Betrag von I_2 korreliert mit einem signifikanten Materialeintrag von der Elektrode in das Glas, wodurch die Blockierungseigenschaften nicht-ideal werden.^[16]

Die in Tabelle 5-6 dargestellten Daten verdeutlichen, dass alle Messungen bei ungefähr dem gleichen Startwert I_0 beginnen, die Rückseitenelektrodenmetalle aber unterschiedlich gut blockierend wirken, sich also unterschiedlich gut eine den Ladungsträgertransport hindernde Schicht an der Rückseite ausbildet.

Tabelle 5-6: Fitparameter für die Strom-Zeit-Daten der Langzeitbestrahlungen an D263T.

Metall	I_0 / nA	I_1 / nA	I_2 / nA
Au	-26.85	-22	-4.85
Pt	-26.6	-19.3	-7.3
Cr	-23.8	-19	-4.8
Cu	-28	-6	-22

Für Chrom und Gold ist die Ausbildung einer solchen blockierenden Schicht am stärksten, für Platin ist sie etwas schwächer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nur wenige Ionen aus dem Elektrodenmaterial im Glas vorliegen und die Leitfähigkeit der Zone daher sehr klein ist. Dies äußert sich auch in einem starken Rückgang des Rückseitenstroms mit der Zeit.^[16]

Der Unterschied zum Profil an der Kupfer-Rückseitenelektrode besteht nun darin, dass wie in [239] bereits für Soda-Lime Gläser beobachtet, Cu^+ als dritte mobile Spezies in das Glasmaterial übergehen und somit dem Aufbau eines höheren Feldes lokal entgegenwirken kann. Im Detail bedeutet das, dass die Cu^+ die Verarmungszone teilweise auffüllen und so die abgewanderten Na^+ und K^+ ersetzen. Die Leitfähigkeit der Zone bleibt daher hoch, so dass die Gesamtleitfähigkeit der Probe kaum verändert wird. KAPILA^[240,241] schlägt als Mechanismus für diese Art der Elektrodenzersetzung die Oxidation der Metallschicht vor. Die entstehende Oxidschicht ist die Quelle für die Metallionen.^[16]

Über die folgenden Zusammenhänge (Gleichung 5-10) ist es weiterhin möglich, den Widerstand der blockierenden Verarmungszone, R_{BL} zu berechnen.

$$\text{Für } t = 0: \quad R_0 = R_{\text{Bulk}} + R_{\text{IF}} \text{ und } R_{\text{BL}} = 0 \, \Omega$$

$$\text{Für } \lim_{t \rightarrow \infty} t: \quad R_{\text{Bulk}} + R_{\text{IF}} + R_{\text{BL}}$$

$$\text{Weiterhin gilt: } R_0 \cdot I_0 = U_{\text{source}} \text{ und } R_{\infty} \cdot I_{\infty} = U_{\text{source}}$$

$$\text{Daraus folgt: } \frac{R_0}{R_{\infty}} = \frac{I_0}{I_{\infty}} = \frac{I_1 + I_2}{I_2}$$

Gleichung 5-10: Widerstände in der Verarmungszone.

Tabelle 5-7 enthält die Widerstände R_{BL} der entsprechenden Rückseitenmetalle.

Tabelle 5-7: Widerstände der Verarmungszone in Abhängigkeit des verwendeten Elektrodenmaterials.

R_{BL} / Ω	Metall
$1.629 \cdot 10^9$	Au
$2.047 \cdot 10^9$	Pt
$1.699 \cdot 10^9$	Cr
$4.7625 \cdot 10^8$	Cu

Über R_{BL} und I_1 kann die Durchbruchsspannung approximiert werden. Für die Berechnung der Durchbruchfeldstärke wird die Tiefe des Randbereiches aus den Profilen abgeschätzt. Die erhaltenen Feldstärken E_D sind ebenfalls in Tabelle 5-8 mit angegeben.

Tabelle 5-8: Durchbruchfeldstärken und Stromstärkenänderung ΔI für die verschiedenen Metallelektroden.

$E_D / \text{V/cm}$	Metall	$\Delta I / \%$
$1.79 \cdot 10^6$	Au	82
$2.19 \cdot 10^6$	Pt	73
$3.23 \cdot 10^6$	Cr	80
$3.56 \cdot 10^4$	Cu	21

Da das Profil mit der Kupferrückseite so stark von den anderen Profilen abweicht, ist es sinnvoll, die prozentualen Änderungen im gemessenen Strom (ΔI) zu diskutieren. Diese sind für Gold und Chrom, den beiden Metallen mit der stärksten blockierenden Schicht am größten, gefolgt von Platin (70-80 %). Die blockierende Schicht, die sich unterhalb der Kupferrückseite ausbildet, schafft es lediglich ein Fünftel (20 %) des Stroms zu blockieren.^[16]

Werden die Profile der Rückseiten für die verschiedenen Metalle noch einmal genauer angeschaut, fällt auf, dass bestimmte Merkmale der Signalverläufe für Na^+ und K^+ charakteristisch und unabhängig vom Elektrodenmaterial zu sein scheinen.

Besonders fallen hier die Anreicherung von Na^+ an der Oberfläche der Rückseite, das Durchlaufen verschiedener Minima im Bereich des Elektrodenmaterials, sowie der steile Anstieg auf Bulk-Niveau von Na^+ auf. K^+ scheint ebenfalls an der Oberfläche der Rückseite angereichert, fällt über den Elektrodenbereich um eine Zehnerpotenz ab und durchläuft ein Minimum, bevor es in zwei Stufen auf Bulk-Niveau ansteigt.

Diese Trends sind vor allem bei Cr und Au deutlich zu erkennen, Pt und Cu weisen aber auch Teile davon auf. Auf derartige Details geht das Elektropoling-Modell nicht ein. Daher wird im Folgenden ein anderer Ansatz zur Erklärung dieser charakteristischen Verläufe gewählt.

Für diesen Ansatz wird die Annahme getroffen, dass es sich bei dem betrachteten Glas um einen Halbleiter handelt. Dies ist durchaus legitim, wenn die Definition von SPENKE^[128] herangezogen wird, dass unter Halbleitern Isolatoren mit gut beeinflussbaren Widerständen verstanden werden können.

Angenommen, das betrachtete Boro-Silikatglas kann als Halbleiter verstanden werden, handelt es sich bei dem System „Glas und Metallelektrode“ um einen Metall-Halbleiter-Kontakt, der in [128] ausführlich beschrieben wird.

Laut SPENKES Ausführungen gilt im Bulk des Halbleiters die Neutralitätsbedingung, dass die Konzentration $n(e^-)$ der Elektronen gleich der Konzentration der positiv geladenen Donatoren $n(D^+) = n(\text{Si}^+)$ sein muss. An der Grenze vom Metall zum Halbleiter gilt hingegen die Bedingung des thermischen Gleichgewichtes zwischen Halbleiter und Metall. Daher sind zwei verschiedene Extremfälle für die Konzentration der Elektronen im Randbereich oder der Verarmungszone $n_R(e^-)$ zwischen Metall und Halbleiter denkbar:

$$n_R(e^-) > n_H(e^-) \text{ oder } n_R(e^-) < n_H(e^-)$$

Ein Fehlen von Ladungsträgern macht sich in einem größeren Widerstand bemerkbar und kann im Zweifel den Gesamtwiderstand des Systems stark beeinflussen. Daher ist nur der Fall der Ausbildung von Verarmungszonen $n_R(e^-) < n_H(e^-)$ für die physikalische Betrachtung von Interesse.^[128]

Im Bereich der Randschicht liegt in diesem Fall dann eine positive Raumladungsdichte vor. Diese führt zu einer Diffusionsspannung V_D , die den Elektronenfluss vom Metall in den HL treibt. Auf Grund des starken Konzentrationsgefälles besteht vom HL in Richtung des Metalls ebenfalls ein starker Elektronenfluss, so dass die Stromlosigkeit gewährleistet ist. Die Konzentration der Elektronen in der Randschicht lässt sich somit nach Gleichung 5-11 berechnen.^[128]

$$n_R = n_H \cdot e^{-\frac{e \cdot V_D}{k_B \cdot T}}$$

Gleichung 5-11: Randschicht-Konzentration von Elektronen in einem Halbleiter.^[128]

Da aber Vorderseite des Glases auf -25 V aufgeladen wird und diese Spannung über das gesamte Probenmaterial abfällt, ist die geerdete Rückseite, also das Metall gegenüber dem Bulk positiv angehoben.

In diesem Fall des stromdurchflossenen Metall-Halbleiter-Kontaktes wird der Potentialabfall über die Randschicht kleiner: $V_D - U_D$. Daher ist die erzeugende Raumladung kleiner und somit muss die Dichte kleiner sein. Die einzige Möglichkeit, dies sinnvoll zu realisieren besteht darin, die Randschicht schmaler zu machen.^[128]

Die Bulk-Konzentration der Elektronen $n_H(e^-)$ wird also weiter in Richtung Metall beibehalten, als im stromlosen Fall. Daher ist die Trägerverarmung weniger intensiv und somit der differentielle Widerstand im Vergleich ebenfalls kleiner. Damit tritt der **Durchlassfall** ein.^[128]

Für die Berechnung des Durchlass-Stroms i_D muss entschieden werden, ob die Dicke der Randschicht klein oder groß gegen die Weglänge der Elektronen ist. Unter Berücksichtigung des Ions mit dem größten Radius im vorliegenden Gitter (K^+) ergibt sich die freie Weglänge der Elektronen nach Gleichung 5-12 zu 0.188 nm.

$$\lambda = \frac{1}{\pi \cdot n(e^-) \cdot d^2}$$

Gleichung 5-12: Berechnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen.^[128]

Damit tritt der Fall ein, in dem die Dicke der Randschicht groß gegen die Weglänge der Elektronen ist. Hier kommt es zu vielen Zusammenstößen der Elektronen mit Störstellen innerhalb der Randschicht. Dieser Fall wird auch als Diffusionstheorie bezeichnet. Nach SPENKE^[128] unterliegen die Elektronen in der Randschicht auch im Belastungsfall der BOLTZMANN-Verteilung

$$n_R(e^-) = n_H(e^-) \cdot e^{\frac{e \cdot V(x)}{k_B T}}$$

Gleichung 5-13: BOLTZMANN-Verteilung der Elektronen in der Randschicht.^[128]

Im Fall des Durchlasses ist die Konzentration der Elektronen am metallseitigen Ende abgesenkt, wodurch der Diffusionsstrom verstärkt wird und sich ein charakteristisches Konzentrations-Tiefenprofil für die Elektronen ergibt.^[128] Dies weist eine nicht zu verleugnende Ähnlichkeit mit den Diffusionsprofilen auf, die mittels Kationen und Elektronen-BIIT aufgenommen wurden.

Um vor allem den charakteristischen Signalverlauf von K^+ erklären zu können, ist es daher wichtig, sich die Tiefenprofile noch einmal anzuschauen.

Unter der Annahme, dass das Cr^+ Signal ein Indikator dafür ist, wo sich die Metallelektrode befindet, kann das Cr^+ Signal als Indikator für die Elektronenkonzentration gesehen werden. In diesem Fall handelt es sich bei dem Übergang vom Metall auf das Glas um einen np-Übergang, der durch den oben diskutierten Durchlassstrom belastet ist.

Dadurch werden Elektronen in den np-Übergang injiziert, da der Strom aus dem Metall in das Glas überwiegt. Dies wird belegt durch MACDONALD, der beschreibt, dass die dielektrische Sättigung eines Materials dazu führt, dass die dielektrische Konstante des Materials sinkt.^[224,370,371] Dadurch steigt die Feldstärke stark an.

Unter diesen Hochfeldbedingungen kann die Elektrode beginnen, Elektronen ins Material zu emittieren. Dies kann sich reversibel im ZEHNER-Effekt äußern oder irreversibel zu einem elektrischen Felddurchbruch führen.^[224,370,371] Dadurch entsteht ein npn-Transistor, wie in Abbildung 5-23 dargestellt.

Der Bulk des Glases besteht aus einem Boro-Silikat-Netzwerk. Dieses stellt eine p-Dotierung dar. Im Randbereich zum Metall hin sind Na^+ und K^+ verarmt, dieser Bereich ist daher gegenüber dem Bulk n-dotiert. An der Vorderseite des Glases stellt die Bestrahlung mit Elektronen eine n-Dotierung des Materials dar.

Abbildung 5-23 rechts zeigt den Konzentrationsverlauf eines npn-Transistors nach [128]. Damit lässt sich der Verlauf des K^+ -Signals als p-Element des Transistors identifizieren.

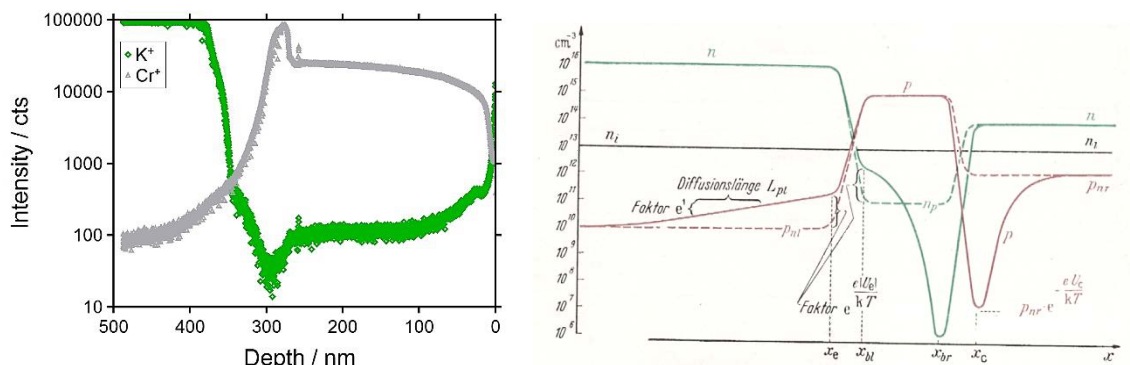


Abbildung 5-23: npn-Übergang an der Rückseite des Glases am Beispiel des Profils mit Chrom-Rückseitenelektrode (links) und Konzentrationsverlauf für einen npn-Transistor^[128] (rechts).

Mit Hilfe von SPENKES Ausführungen können auch die Profilverläufe an der Vorderseite erklärt werden. Das Glas ist, da es sich um ein Borosilikatglas handelt, p-dotiert. Durch die Anlagerung der Elektronen an die Vorderseite des Glases entsteht eine Polarisierung des oberflächennahen Bereiches, ein np-Übergang wird geschaffen.

Obwohl zu diesem Glassystem bisher keine Berichte über elektronische Leitfähigkeit existieren, ist die Elektronenleitung durch das Glasmaterial dennoch denkbar, wie das folgende Gedankenexperiment erklärt.

Bor in Silicium ist der Klassiker unter den Halbleitern, dieser stellt eine p-Dotierung dar, da Silicium vier Außenelektronen bereitstellt, Bor aber nur mit drei Elektronen eine Bindung eingehen kann. Wird ein p-dotiertes Material mit Elektronen bestrahlt, können in das Glas injizierte Elektronen über die Bor-Zentren in der Glasmatrix bewegt werden. Mehrere Beispiele aus der anorganischen Chemie zeigen, dass mit Bor Elektronenmangelverbindungen sowie Mehrzentrenbindungen realisiert werden können.^[369]

Um eine Bänderdiskussion nicht vollkommen zu übergehen, wird folgende Überlegung angeboten: Das von außen kommende, zusätzliche Elektron am Bor wird in ein neues Orbital gesetzt. Dieses liegt allerdings energetisch höher als die übrigen Orbitale, da es vom energetisch günstigsten Zustand abweicht.

Über die Bor- und Siliciumzentren, zwischen denen Sauerstoffatome mit Doppelbindungen und freien Elektronenpaaren liegen, ist es möglich, ein mehrere 100 Atome umfassendes Band auszubilden.^[372]

Da es sich bei dem betrachteten Material nach wie vor um ein amorphes Material handelt, das zusätzlich auch noch Na^+ und K^+ beinhaltet, werden solche Bänder höchstwahrscheinlich nicht das gesamte Material überspannen, sondern durch Störstellen gehindert werden. So würde eine Bänderlandschaft entstehen, die nicht unendlich (über das Material) ausgedehnt ist.

In den Bändern ist eine elektronische Leitung möglich. Auf diese Art und Weise würde ein Gradient in der Elektronendichte im Glas etabliert werden, entlang dem sich eine zeitverzögerte elektronische Leitfähigkeit des Glases ausbilden würde. Eine solche zeitliche Entwicklung einer ionischen Leitfähigkeit wurde bereits für K^+ an PPX-Filmen beobachtet.^[10]

Hinweise für die elektronische Leitfähigkeit des Glases bestehen zum einen darin, dass der Strom eines mit Elektropoling behandelten Glases auf 0 nA zurückgeht. Im Fall der mit Elektronen bestrahlten Gläser bleibt eine Restleitfähigkeit übrig, der Strom fällt nicht ganz auf 0 nA ab. Die Beiträge dieses Reststroms können elektronischer Art, wie gerade erklärt, oder ionischer Art sein. Da an der Rückseite des Glases eine Verarmungszone von Na^+ und K^+ besteht, sind die einzigen hier verfügbaren Ladungsträger Elektronen oder Metallionen aus der Metallelektrode.

Allerdings sind nur Verarmungszonen physikalisch relevant, da durch diese der Widerstand ansteigt und den Gesamtwiderstand des Probensystems dominieren kann. Im Fall einer Anreicherungszone aus Na^+ sinkt der Widerstand und wird vernachlässigbar in Bezug auf das Gesamtsystem. Die Ausbildung von Verarmungs- und Anreicherungszone sind nach MACDONALD notwendig, um die Ladungsneutralität über die Probe beizubehalten.^[370,371] Dies ist konsistent mit dem Poling-Modell.

Auf Grund der Anreicherung von Na^+ an der negativ aufgeladenen Vorderseite muss es auch zu lokal ablaufenden Redoxprozessen kommen, durch die Na^+ mit e^- zu Na^0 neutralisiert wird. Dieses Na^0 kann metallisch vor dem Glas vorliegen, da hierfür aber keine Hinweise vorliegen, ist es wahrscheinlicher, dass sich im vordersten Bereich des Glases eine Art Legierung zwischen Glas und eingelagertem Na^0 bildet.

Für das Zeitlimit $t \rightarrow \infty$ würde sich so im Glas eine Schicht ausbilden, die überwiegend Metall- statt Glaseigenschaften aufweist und sich durch die fortbestehende Bestrahlung mit Elektronen negativ auflädt. So würde dann ein np-Übergang an der Vorderseite entstehen. Um für die Na^+ -Anreicherung an der Vorderseite ausreichende Stellen zur Verfügung zu haben, bewegt sich die zweite mobile Ionenspezies des Glases, K^+ aus der Anreicherungszone hinein in den Bulk. Hier findet eine Verdrängung statt.

Die Selektivität zwischen Na^+ und K^+ besteht auf Grund der Unterschiede im Redoxpotential, wie unter 5.1 diskutiert. Wie bereits beschrieben, nimmt die Messung an dem Glas mit der aufgesputterten Kupferrückseite eine besondere Stellung ein.

Sowohl im Profil der Vorder- als auch der Rückseite ist deutlich zu erkennen, dass sich Cu^+ als drittes mobiles Ion im Glas am Transportprozess beteiligt. Dabei verhält sich Cu^+ an der Vorderseite wie Na^+ . An der Rückseite ist zu erkennen, dass Cu^+ aus dem Elektrodenbereich in das Glasmaterial übergeht. Damit ist die Elektrode an der Rückseite nicht mehr blockierend und dadurch auch die Ladungsneutralität in der gesamten Probe nicht mehr gewährleistet.^[370] Der Aufbau eines hohen Feldes bis zur Durchbruchfeldstärke ist nicht möglich. Daher ist der Verlauf des Profils an der Rückseite anders zu denen der Metalle Au, Pt und Cr.

Aus den Ausführungen von SPENKE^[128] lässt sich schließen, dass die Vorderseitenprofile einen anderen Beitrag für die insgesamt durch die Probe bewegte Ladungsmenge als die Rückseitenprofile leisten. Die an der Vorderseite bewegte Ladungsmenge fördert den weiteren Ladungseintrag durch ein Herabsetzen des Widerstandes in der Anreicherungszone, während die bewegte Ladungsmenge an der Rückseite für den Transport hinderlich wirkt, das Profil mit der Kupferrückseite ausgenommen.

Für eine realitätsnähere Normierung wäre es daher sinnvoll, entsprechende Koeffizienten für die verschiedenen Prozesse einzuführen. Zusätzlich sollte eine Normierung auch die Injektion von Elektronen an der Rückseite berücksichtigen.

Um die geäußerten Vermutungen zu überprüfen, wurde mit Hilfe der Simulationssoftware LTSpice© ein Ersatzschaltbild für das gesamte Experiment inklusive der Elektronenquelle und des Transimpedanzverstärkers entworfen. An der Probenposition wurden verschiedene elektronische Bauelemente hinsichtlich ihrer Strom-Zeit-Charakteristik ausprobiert. Neben dem bereits diskutierten npn-Transistor wären hier eine einzelne Diode oder zwei gegeneinander geschaltete Dioden denkbar.

Da nur der npn-Transistor ein Strom-Zeit-Verhalten zeigt, das dem, in dieser Arbeit beobachteten ähnlich ist, wird im Folgenden nur der Fall des npn-Transistors vorgestellt.

Abbildung 5-24 zeigt das Ersatzschaltbild für das Elektronenbestrahlungsexperiment. In blau ist dabei die Elektronenquelle mit Spannungsversorgung V2 auf -25 V gekennzeichnet. In grün ist die Schaltung des Transimpedanzverstärkers (kurz: TIV), über den die Messung des Rückseitenstroms realisiert wird, eingerahmt.

Der rot unterlegte Teil der Schaltung beinhaltet die Probe, in diesem Fall also den npn-Transistor. Die Grundidee besteht darin, als Basisspannung die Spannung von der Elektronenquelle einzuspeisen und die Emitterspannung in den TIV fließen zu lassen.

Die Versorgung des Kollektors beziehungsweise der p-Schicht erfolgt über eine weitere Spannungsquelle, V3. An dieser wird eine Spannungsrampe gefahren, die das Laden oder Entladen des Bulkmaterials je nach Abfolge der Spannungen darstellt. Weiterhin kann bei der Spannungsquelle ein Innenwiderstand definiert werden, mit dem der Widerstand des Bulkmaterials simuliert werden kann.

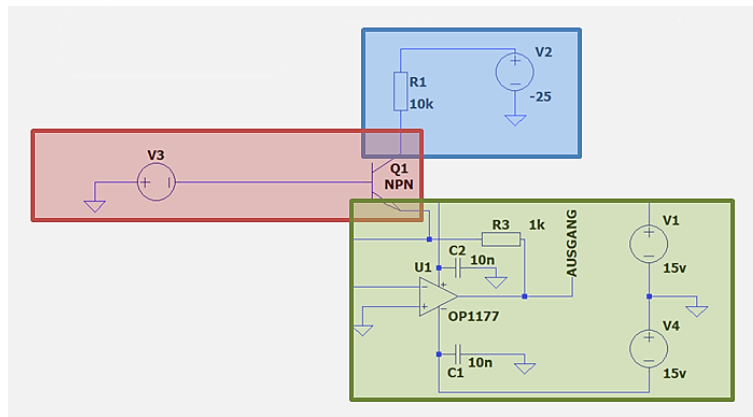


Abbildung 5-24: Ersatzschaltkreis für das Experiment e@Probe mit Metallrückseite.

Die Wahl der Parameter für den Innenwiderstand von V3 und der Spannungsrampe, die an V3 durchlaufen werden soll, beeinflusst das Strom-Zeit-Verhalten des Systems. Die Größenordnung der erhaltenen Rückseitenströme liegt in dem Bereich der auch im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Rückseitenströme. Ebenso können bestimmte charakteristische Merkmale des Strom-Zeit-Verlaufs simuliert werden, wie etwa ein Überschießen des Stroms im ersten Zehntel der Messung und einen darauf folgenden betragsmäßigen Abfall.

Damit ein negativer Strom gemessen werden kann, muss der Bulk-Widerstand (p-Schicht) kleiner als 10 k Ω sein. Diese Beobachtung bestätigt die Vermutung, dass die Grenzflächen-Widerstände in Langzeitbestrahlungen eine sehr viel wichtigere Rolle spielen als der Bulk-Widerstand der Probe.

Da es sich bei dem simulierten Bauteil um einen käuflich erwerbaren npn-Transistor handelt, stimmen allerdings die Dimensionen nicht mit denen im hier beschriebenen Experiment mit Glasprobe überein. Die Gläser hatten zumeist eine Dicke im Bereich von mehreren μm , ein npn-Transistor-Bauteil ist dagegen nur wenige Nanometer dick. Daher können auf diese Art und Weise nicht die realen Strom-Zeit-Kurven simuliert werden. Als Bestätigung dafür, dass ein Verhalten wie das eines npn-Transistors für die Probe denkbar ist, können die Simulationen dennoch genutzt werden.

Zeitabhängigkeit des Ladungstransports am Beispiel D263TPt

Um erste Informationen über die zeitliche Entwicklung der Zonen an Vorder- und Rückseite der D263T-Gläser unter Langzeitbestrahlung zu erhalten, wurde an einer frischen Probe ein analoges Experiment zu den zuvor beschriebenen durchgeführt ($T = 160\text{ °C}$, $U_{\text{source}} = -25\text{ V}$), nur dass die Dauer der Bestrahlung verdoppelt wurde ($t = 240\text{ h}$).

Die erhaltenen Rohdaten der ToF-SIMS-Analyse sind in Abbildung 5-25 für die Vorder- und Rückseite dargestellt. Im Vergleich zur Bestrahlung für 120 h (Abbildung 5-14) wird deutlich, dass nach 240 h eine deutliche Natriumanreicherung auf der Vorder- und Rückseite erkennbar ist.

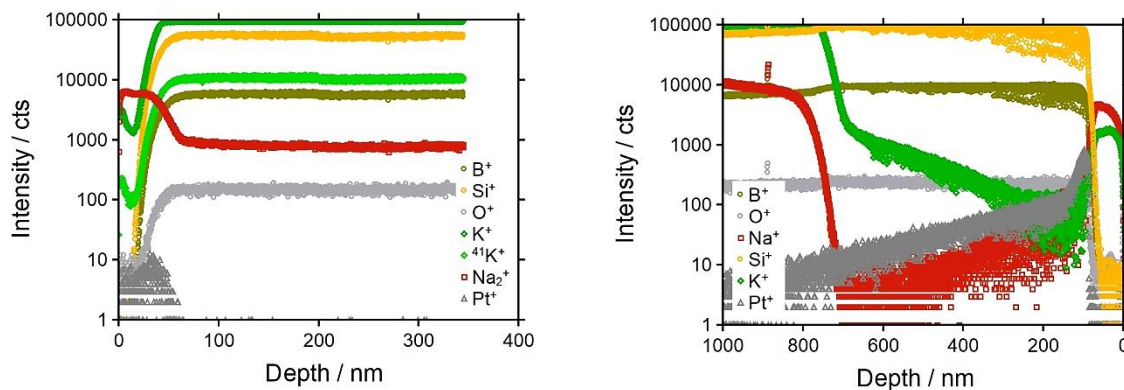


Abbildung 5-25: Rohdaten der ToF-SIMS-Profile für Vorder- und Rückseite der 10d lang bestrahlten Probe D263TPt.

Die Dicke der Schicht auf der Vorderseite beträgt 23.82 nm. Auf der Rückseite weist sie eine Dicke von 72.52 nm auf. Im Vergleich zu der Bestrahlung für 120 h ist dies ein Zuwachs um 15 % (20.22 nm) beziehungsweise 100 % (0 nm).

Für die Rückseite bietet es sich hier an, nicht die Schicht an Natrium, sondern die Tiefe des Profils zu vergleichen. Diese wurde festgelegt als die Tiefe, ab der das Na^+ -Signal nahe dem Bulk-Level ist. Diese Tiefe beträgt für das Profil nach 120 h $d = 303.72\text{ nm}$ und für das Profil nach 240 h $d = 971.77\text{ nm}$. Das ist eine Steigerung um 69 %. Der Zuwachs auf der Vorder- respektive Rückseite steht damit im Verhältnis 1:5.

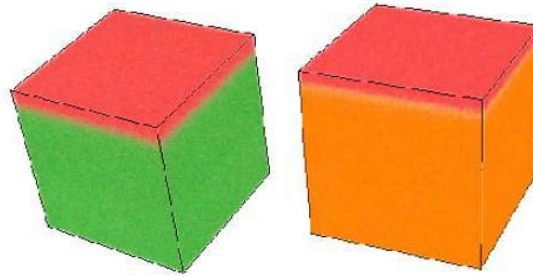


Abbildung 5-26: 3D-Intensitätsverteilung von Na⁺ (rot), K⁺ (grün) und Si⁺ (orange) für das Vorderseitenprofil der Probe D263TPt nach 240 h.

Wie in den Intensitätsdarstellungen in Abbildung 5-26 und 5-27 zu erkennen ist, handelt es sich auf beiden Seiten ausschließlich um eine Natriumanreicherung. Die Darstellung der Intensitätsverteilungen an der Rückseite zeigen eine klare Schichtung von K⁺ (Bulk), Pt⁺ (Elektrode) und Na⁺. Die Elektrode weist wieder eine Inselbildung auf. Die Vermutung liegt nahe, dass die Na⁺ durch die freien Stellen zwischen den Inseln „durch die Elektrode hindurch“ wandern.

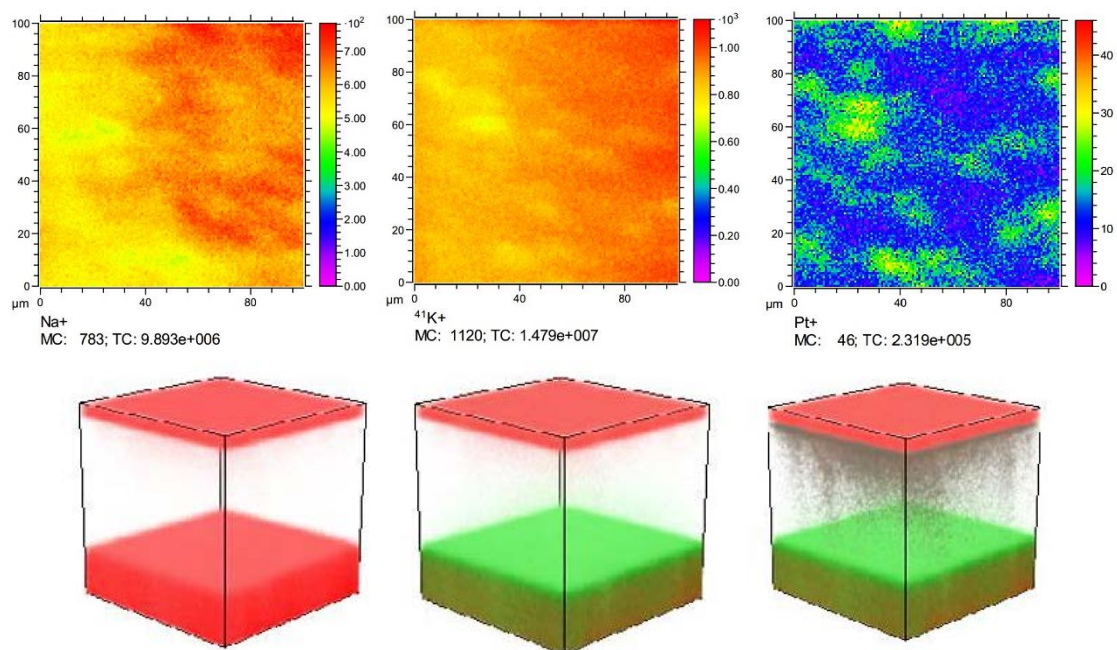


Abbildung 5-27: 2D (oben) und 3D-Intensitätsdarstellungen der Signale von Na⁺ (rot), K⁺ (grün) und Pt⁺ (grau) für das Rückseitenprofil der Probe D263TPt nach 240 h.

Der Verlauf des Rückseitenstroms mit der Zeit weist einen exponentiellen Anstieg um 64 % von $I_0 = -24.36 \text{ nA}$ auf $I_t = -8.65 \text{ nA}$ auf. Dabei ist die Steigung der Kurve in den ersten etwa zehn Stunden deutlich steiler als in den restlichen 230 h. Der Übergang zu dem Bereich flacherer Steigung ist durch ein lokales Maximum im Strom gekennzeichnet.

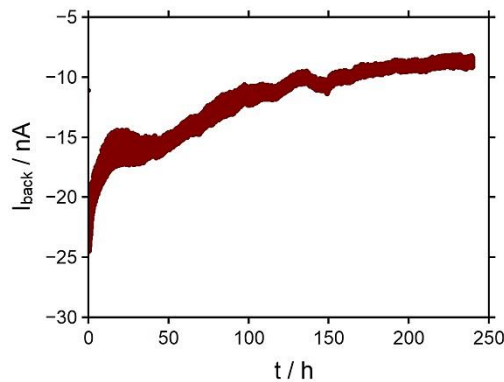


Abbildung 5-28: I-t-Daten der 10d langen Bestrahlung mit Elektronen der Probe D263TPt.

Im Vergleich zu den Strom-Zeit-Daten von D263TPt für eine Bestrahlungsdauer von 120 h (von -28 nA auf -10 nA, 64 %) fällt auf, dass der Gesamtanstieg in etwa unverändert ist, dass aber der Strom, der am Ende der Messung noch durch die Probe fließen kann, nach 240 h betragsmäßig 2 nA kleiner ist. Damit blockiert die Probe nach 240h den Strom stärker als nach 120h.

Diese Beobachtungen waren nach den zuvor gemachten Ausführungen einer nicht-ideal blockierenden Elektrode und vor allem die Annahmen komplexer Reaktionen zwischen Elektrode und Glasmaterial zu erwarten. Die Ausbildung blockierender Schichten im Glasmaterial und an der Grenzfläche zwischen Glasmaterial und Elektrode ist durch die Dauer der Bestrahlung und damit auch durch die eingetragenen, bewegten Ladungsmengen beeinflussbar.

Einfluss der Dicke der Rückseitenelektrode

Um zu überprüfen, ob die Dicke des aufgetragenen Rückseitenelektrodenmaterials Einfluss auf die Transportprozesse im Glas nimmt, wurden D263T-Gläser mit Kupferelektroden verschiedener Dicke untersucht. Die Dicke wurde dabei zwischen einem 500 nm dicken aufgesputterten Film, einer 500 nm dicken aufgedruckten Folie, einem 0.05 mm dicken aufgedruckten Kupferblech und einer zwei mm dicken aufgeklebten massiven Kupferelektrode variiert.

Zusätzlich zur Dicke wurde damit auch die Kontaktierung zwischen Glasmaterial und Elektrode verändert. In diesem Zusammenhang wurden erneut sowohl Strom-Spannungs- als auch Langzeitbestrahlungen vorgenommen. Im Anschluss an die Langzeitbestrahlungen wurden die Proben an der Vorder- und Rückseite mittels ToF-SIMS analysiert.

In Abbildung 5-29 sind die Strom-Spannungs-Daten für das Glas mit der 500 nm dicken aufgedruckten Filmelektrode links und für das mit dem 0.05 mm dicken aufgedruckten Kupferblech rechts dargestellt.

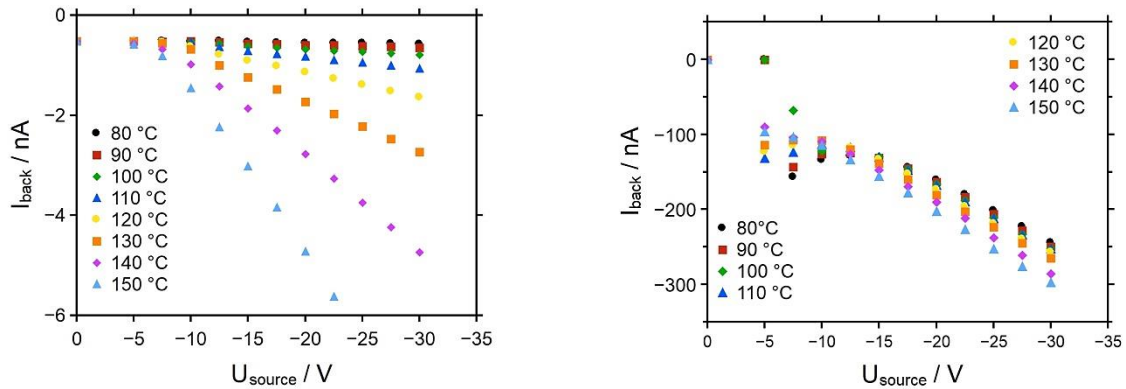


Abbildung 5-29: Strom-Spannungs-Kurven für eine aufgedruckte 500 nm dicken Folie (links) und eine aufgedruckte 0.05 mm dicke Folie (rechts).

Zwei Unterschiede fallen sofort ins Auge: Zum einen weisen die Strom-Spannungs Daten für das Glas mit der 500 nm dicken Folienelektrode linear verlaufende Kurven auf, zum anderen sind die Ströme, die durch das Glas mit der Folienelektrode fließen, zwei Größenordnungen kleiner als die die durch das Glas mit der Blechelektrode fließen.

Allerdings weisen die I-U-Daten der Probe mit der Blechelektrode keine erkennbare Temperaturabhängigkeit auf. Daher verlaufen alle Kurven ähnlich: Der erste Datenpunkt liegt bei 0 V und 0 nA, ab einer Spannung von -7.5 V sind Ströme im Bereich von -100 nA detektierbar. Ab einer Spannung von -12.5 V scheint der Verlauf der Kurven linear und eine leichte Temperaturabhängigkeit zeichnet sich ab. Ab einer Temperatur von 110 °C ändert sich der Kurvenverlauf im Bereich zwischen 0 und -12.5 V etwas.

Der Verlauf für das Glas mit der Blechelektrode ähnelt der Kennlinie eines pn-Übergangs in Durchlassrichtung^[128] und kann auch über diesen erklärt werden, unter der Annahme, dass das Glas als Halbleiter betrachtet werden kann (siehe obige Diskussion). Das p-dotierte Glas ist in Kontakt mit dem Kupferblech, welches geerdet ist. Somit besteht ein Metall-Halbleiter-Kontakt, an dessen Grenzflächen das System den Charakter eines pn-Übergangs aufweist.^[128] Dieser kann Strom verstärkend wirken, wodurch die betragsmäßig großen Ströme erklärt werden könnten.

Das Verhalten des Glases mit der 500 nm dicken Kupferfolie als Rückseite weist dagegen einen konstanten Offset im gemessenen Rückseitenstrom auf $I_{\text{back,Offset}} = -0.5 \text{ nA}$. Alle I-U-Kurven beginnen bei 0 V mit diesem Wert. Im Verlauf der Kurven ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Daten erkennbar, so dass eine ARRHENIUS-Auswertung möglich ist. Allerdings weisen auch hier die Kurven bei -7.5 V eine Krümmung auf, die zu höheren Temperaturen deutlicher ausgeprägt ist.

Ein linearer Verlauf liegt hier nicht vor. Da bei einer 500 nm dicken Folie eine Herstellung ohne Nanoporen nicht ohne weiteres garantiert werden kann, könnte in der Beschaffenheit des Elektrodenmaterials der Grund für die Abweichung der I-U-Daten von streng linearen Verläufen liegen. Es wäre denkbar, dass die Nanoporen als Transportkanäle für die mobilen Ionen im Glas genutzt werden und somit das Leitfähigkeitsverhalten gegenüber Proben mit geschlossenen Elektroden verändern. Die ARRHENIUS-Auswertung dieser Glas-Elektroden-Kombination (grün) ist in Abbildung 5-30 rechts im Vergleich zu den Auswertungen der Gläser mit anderen Kupferelektroden der Dicke $d = 100 \text{ nm}$ (pink), 2 mm (orange) dargestellt.

Wie in Abbildung 5-30 im linken Teil zu erkennen ist, weisen die Strom-Spannungs-Kurven für das Glas mit der massiven Elektrode ebenfalls lineares Verhalten auf. Im Unterschied zu dem Glas mit der 500 nm dicken Folienrückseite nimmt hier der Wert für $I_{\text{back,Offset}}$ mit steigender Temperatur zu. Weiterhin sind die gemessenen Rückseitenströme betragsmäßig größer als im Fall der Folienrückseite, allerdings immer noch kleiner als im Fall der Blechelektrode.

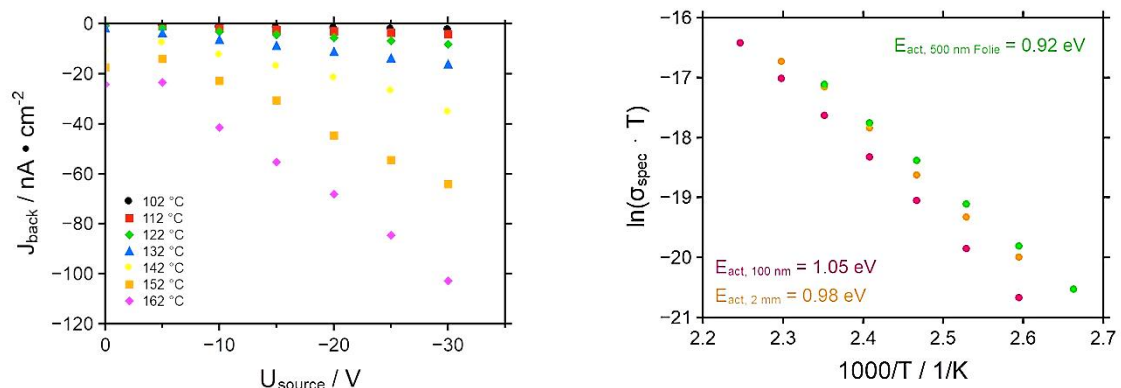


Abbildung 5-30: Strom-Spannungs-Kurven für eine geklebte 2 mm dicke massive Kupferelektrode und ARRHENIUS-Auftragung im Vergleich zur Messung an der 500 nm dicken aufgespressten Folie sowie der 100 nm dicken gesputterten Elektrode (rechts).

In der ARRHENIUS-Auftragung aus Abbildung 5-30 rechts ist zu erkennen, dass die Kurven der 100 nm, 500 nm und 2 mm dicken Elektroden in der ARRHENIUS-Auftragung parallel zueinander verlaufen, woraus sich schließen lässt, dass sich die Daten durch einen Temperaturunterschied zur Deckung bringen lassen.^[14] Die Werte der Aktivierungsenergien liegen im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze. Die Kurve für das Glas mit der 500 nm dicken Folienrückseite liegt bei den ersten beiden Temperaturen noch in etwa auf der Kurve für die zwei mm dicke Elektrode, weicht zu hohen Temperaturen allerdings deutlich von diesem Verlauf ab.

Wie in 3.6 beschrieben, wird das Glas auf der zwei mm dicken Elektrode mit einem wärmeleitfähigen Kleber befestigt. Die Elektrode wird dann mit einem wärmeleitfähigen Hochvakuumfett mit der Messelektrode kontaktiert. Diese Kontaktierung wurde bei allen hier verglichenen Proben vorgenommen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der zwei mm dicken Elektrode und der 500 nm dicken Folienelektrode stellt somit der Kleber dar.

Dieser kann durch seine wärmeleitenden Eigenschaften den Temperaturgradienten über die Probe verringern. Allerdings stellt er auch einen zusätzlichen Widerstand am Übergang *Glas-Elektrode* dar. Die temperaturabhängigen Offsetströme, die bei dem Glas mit der zwei mm dicken Elektrode auftreten, könnten daher auf den verwendeten Kleber zurückgeführt werden.

Die in Anhang B in Abbildung 0-17 dargestellten Strom-Zeit Kurven für die Messung der Strom-Spannungs-Daten bestätigen die Diskussion. Die Messung am Glas mit der der Blechelektrode zeigt sich unabhängig von Spannungs-Variationen, wohingegen die Messung des Glases mit der Folienelektrode einen Verlauf in deutlicher Abhängigkeit von der Spannung aufweist. Hier ist allerdings der Wert bei der betragsmäßig höchsten Spannung immer betragsmäßig sehr viel größer als die übrigen Werte. Die Gläser mit der 100 nm dicken gesputterten Elektrode und der zwei mm dicken geklebten Elektrode weisen einen sehr ähnlichen Strom-Zeit-Verlauf auf.

Um den zugrunde liegenden chemischen Prozessen auf die Spur zu kommen, wurden an allen vier Probensystemen mit frischen Proben Langzeitbestrahlungen bei jeweils gleichen Parametern durchgeführt. Die Parameter und Beschreibungen zur Probenpräparation finden sich in Kapitel 3.6 und 4.

In den folgenden Abbildungen sind die Vorder- und Rückseitenprofile der Proben mit dem aufgesputterten 500 nm dicken Film (Abbildung 5-31) sowie der zwei mm dicken massiven Elektrode (Abbildung 5-32) zu sehen. In die folgende Diskussion werden auch die Vorder- und Rückseite des Glases mit der 100 nm dicken aufgesputterten Elektrode aus dem vorherigen Abschnitt einbezogen (Abbildung 5-19).

Die Vorderseitenprofile verlaufen für alle Glas-Elektroden-Systeme bis auf die Kombination Glas-Blechelektrode ähnlich: Es ist eine Anreicherung von Na^+ in den ersten 100 nm in allen drei Fällen zu beobachten, die, wie beschrieben, mit einer entsprechenden Verarmung im K^+ -Profil einhergeht.

Für das Profil des Glases mit der 100 nm dicken Filmelektrode liegt der Glasanfang bei etwa 100 nm, hier steigt auch das K^+ -Signal wieder auf Bulk-Niveau an und erreicht dieses bei etwa 200 nm Tiefe. Das Na^+ -Signal fällt noch bis etwa 350 nm auf Bulk-Niveau ab.

Das Profil des Glases mit der 500 nm dicken Filmelektrode weist im Vergleich dazu einen steileren Glasanstieg bei 100 nm auf. Das K^+ -Signal scheint bereits bei 110 nm Bulk-Niveau erreicht zu haben, und auch der Abfall von Na^+ auf Bulk-Niveau ist schon bei etwa 180 nm vollständig. Das Na^+ -Signal weist hier allerdings im Bereich des Glasanfangs eine weitere Anreicherung auf.

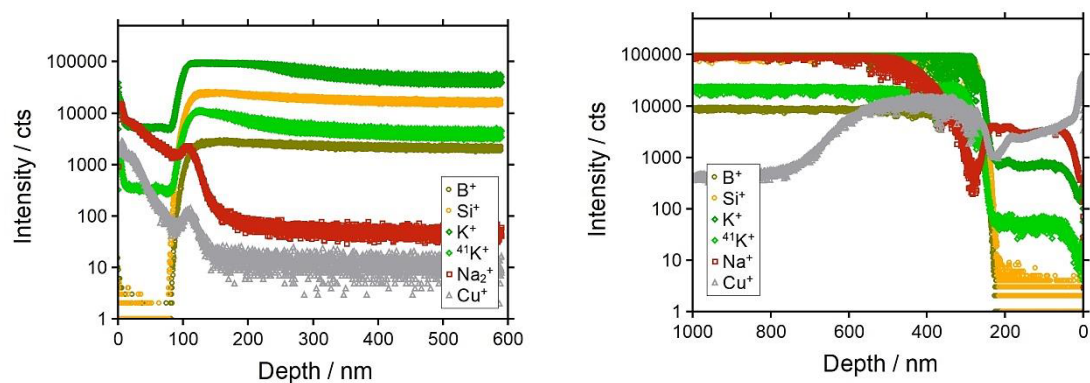


Abbildung 5-31: Rohdaten der Vorder- (links) und Rückseite (rechts) des langzeitbestrahlten Glases mit aufgesputterter 500 nm dicker Rückseitelektrode aus Kupfer.

Das Profil des Glases mit der aufgeklebten zwei mm dicken Kupferelektrode weist einen Glasanfang bereits bei etwa 30 nm auf, K^+ erreicht das Bulk-Niveau allerdings erst bei etwa 200 nm und auch das Na^+ -Signal fällt nur langsam auf Bulk-Niveau ab und erreicht dieses bei ca. 350 nm.

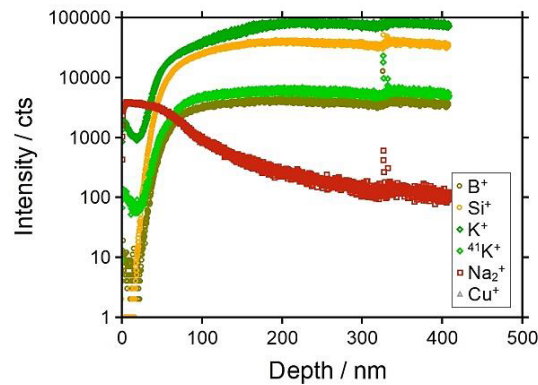


Abbildung 5-32: Rohdaten des Vorderseitenprofils des langzeitbestrahlten Glases mit der aufgeklebten 2 mm dicken Rückseitelektrode aus Kupfer.

Abbildung 5-33 zeigt Fotos der Probe mit der 500 nm dicken Folienrückseite nach der Aufnahme der Leitfähigkeitsmessung links und nach der Aufnahme der Langzeitbestrahlungen rechts. Wie zu erkennen ist, haben sich um die gesamte Probe herum Kristalle ausgebildet, die das Glas mit der Blockelektrode verbinden. Weiterhin ist eine deutliche rot-braun Färbung des bestrahlten Bereiches zu erkennen. Es war zunächst nicht möglich, die Probe zerstörungsfrei von der Blockelektrode zu entfernen. Weiterhin war die Blockelektrode zu hoch, um durch die Schleusentore der Vakuumkammern im ToF-SIMS zu passen. Mit Hilfe der feinmechanischen Werkstatt wurde ein Teil der Blockelektrode abgeschliffen, so dass es möglich war, die Probe zur Profilierung der Vorderseite in das ToF-SIMS einzuschleusen. In Abbildung 5-34 ist das erhaltene Vorderseiten-Profil der Probe dargestellt. Eine Profilierung der Rückseite war nicht möglich.

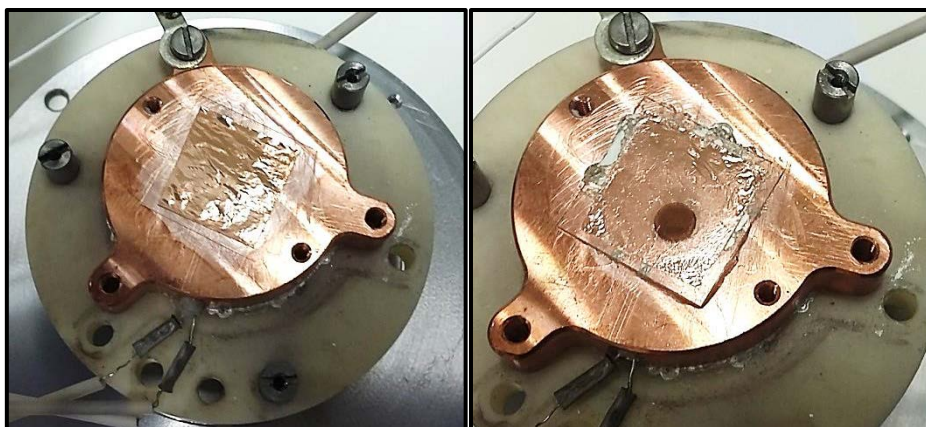


Abbildung 5-33: Fotos der Probe mit der 500 nm dicken Cu-Folie als Rückseite. Links die Probe vor der Langzeitbestrahlung, rechts die Probe nach der Bestrahlung.

Auch die Kombination aus Glas und 500 nm dicker Folienelektrode weist eine Anreicherung von Na^+ an der Vorderseite in Verbindung mit einer gleichzeitigen Verarmung im K^+ -Signal auf. Der Glasanstieg verläuft für das Si-Signal zwischen 50 und 75 nm, das Bor-Signal steigt erst etwas später an. Der Rückgang des Na^+ -Signals auf Bulk-Niveau scheint bereits bei 100 nm vollendet, er verläuft stufenartig bei etwa 75 nm. Es fällt auch auf, dass die Signale im Bulk-Bereich verschwommen und verrauscht aussehen. Dies ist damit zu erklären, dass durch die Bestrahlung Elektrolyse-Prozesse im Glas ausgelöst wurden, die zu einer Veränderung der Glasmatrix und zum Verbrauch der Folie geführt haben, weshalb das Glas auch an der Elektrode festgewachsen ist. Wie in Anhang B in Abbildung 0-18 dargestellt ist, weist auch das 3D-Intensitätsprofil von Cu^+ ein Eindringen von Cu^+ in das Glas auf.

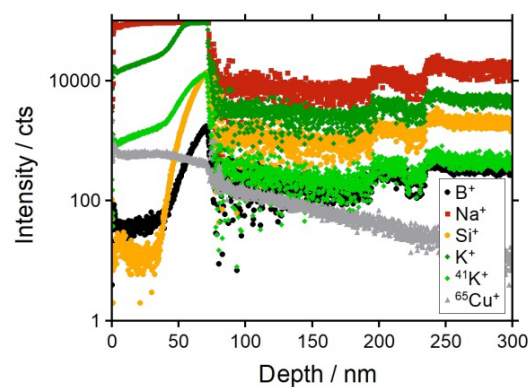


Abbildung 5-34: Rohdaten der Vorderseitenprofil des langzeitbestrahlten Glases mit der aufgepressten 500 nm dicken Rückseitenelektrode aus Kupfer.

Diese Veränderung im Material führt zu veränderten Ionisationswahrscheinlichkeiten und ebenfalls zu veränderten Ladungszuständen im Glas. Daher passen die Einstellungen der Flood Gun, die bei der Profilierung hinzugeschaltet wurde, nicht mehr optimal, die Signale verrauschen. Die Schwingung, die auf den Bulk-Signalen liegt, stammt von Oszillationen in der LMIG-Heizung.^[306,320]

Auffällig ist, dass Cu^+ nur in den Vorderseitenprofilen der Gläser auftritt, deren Elektroden 500 nm dick oder dünner waren. Dies führt zu der Vermutung, dass die Dicke der Rückseitenelektrode eine wesentliche Rolle bei der Mobilisierung von Cu^+ aus Cu spielt.

Weiterhin haben sowohl die 100 nm dicke gesputterte, als auch die 500 nm dicke gesputterte und die 500 nm dicke Folienelektrode gemeinsam, dass sie wahrscheinlich nicht porenfrei, also nicht als geschlossene Oberfläche vorliegen.

Als Voraussetzung für das Wandern von Cu^+ durch das Glasmaterial kann also als Hypothese aufgestellt werden, dass die Dicke $d \leq 500 \text{ nm}$ sein muss und die Beschaffenheit Nanoporen aufweisen muss. Diese ermöglichen das Durchdringen des Elektrodenmaterials von Na^+ und K^+ und dadurch das Ändern der Potentialverhältnisse an der Rückseite, so dass lokal das Redoxpotential für Cu^+ überwunden werden und Cu^+ als dritte mobile Spezies ins Glas übergehen kann. Das entsprechende Rückseitenprofil konnte aus den genannten Gründen nicht aufgenommen werden.

Im Vergleich der Rückseitenprofile für die Gläser mit der 100 nm dicken und der 500 nm dicken gesputterten Filmelektrode fällt auf, dass für das Glas mit der 100 nm dicken Elektrode, wie bereits diskutiert, Cu^+ von Elektrode ab- und durch das Glas an die Vorderseite wandern. Dies kann unter anderem durch einen nicht vollständig homogenen Kupferfilm begünstigt werden.

Im Fall des Glases mit der 500 nm dicken Filmelektrode ist hingegen deutlich der Elektrodenbereich zwischen 0 und 200 nm zu erkennen. Dennoch verläuft das Cu^+ -Signal weiter in das Glas hinein und fällt erst bei etwa 700 nm ab, allerdings auch nicht vollständig auf eine Intensität von 0 cts, sondern lediglich um eine Zehnerpotenz. Das ganze Profil erinnert sehr an das Profil der Rückseite des Glases mit der Chromelektrode aus der vorherigen Diskussion. In dem hier beschriebenen Fall kann Na^+ als p-Leiter identifiziert werden, Cu^+ stellt, wie im vorherigen Abschnitt Chrom, den n-Leiter dar.

Die zuvor aufgestellte Hypothese, dass für das Wandern von Cu^+ im Glas die Dicke $\leq 500 \text{ nm}$ sein muss, kann somit verfeinert werden: Das Wandern von Cu^+ durch das Glas scheint ab einer Elektrodendicke von 500 nm abwärts begünstigt zu sein, im Fall von inhomogenen sehr dünnen Elektroden (im Fall von 100 nm) führt das aber offensichtlich zum vollständigen Abbau der Elektrode. Dies skaliert allerdings offensichtlich mit der Dicke der Elektrode, da diese umso schwerer abzubauen ist, je dicker sie ist also je mehr Material da ist, das abtransportiert werden muss.

Die Messung an dem Glas mit der 0.05 mm dicken Blechelektrode nimmt in dieser Betrachtung eine Sonderstellung ein. Hier sehen die Vorder- und Rückseite nahezu identisch aus, wie in Abbildung 5-35 zu erkennen ist.

An beiden Grenzflächen sind eine Verarmung von Na^+ und K^+ , sowie eine Anreicherung von Si^+ und B^+ zu erkennen. Si^+ und B^+ erreichen das Bulk-Niveau bei etwa 30 nm an der Vorderseite und etwa 15 nm an der Rückseite.

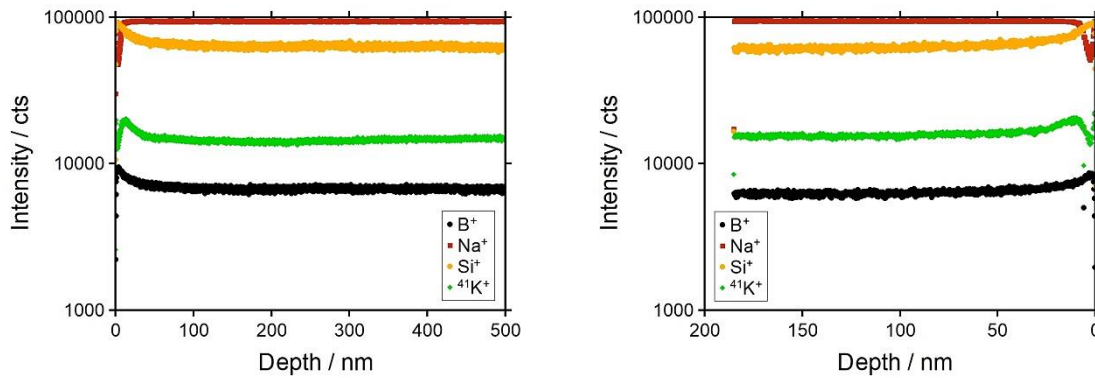


Abbildung 5-35: Rohdaten der Vorderseite (links) und Rückseitenprofil (rechts) des langzeitbestrahlten Glases mit der aufgepressten 0.05 mm dicken Rückseitenelektrode aus Kupfer.

Diese Phänomene sind invers zu denen, die bisher beobachtet wurden, so dass die Frage aufkommt, ob während der Messung in der Probe überhaupt Transportprozesse abgelaufen sind. Die in Abbildung 5-36 dargestellte Strom-Zeit-Kurve dieser Langzeitbestrahlung zeigt, dass während der Messzeit von 120 h eine Ladung von $Q_{\text{ges}} = -1.42 \text{ mC}$ transportiert wurde.

Im Rückseitenprofil ist keinerlei Elektrodenmaterial detektierbar. Da der durch die Probe geflossene Strom am Ende der Messung nicht auf 0 nA zurückgeht, folgt aus Gleichung 5-7, dass die Restleitfähigkeit auf Elektronen zurückzuführen sein muss.

Die Strom-Zeit-Daten der übrigen hier vorgestellten Langzeitbestrahlungen sind in den Abbildungen 5-36 und 5-37 dargestellt. Analog zum vorherigen Abschnitt wurden die Daten nach Gleichung 5-9 angepasst. Die Fitfunktionen sind als gestrichelte Linien in die entsprechenden I-t-Kurven mit eingezeichnet. Die erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle 5-9 aufgelistet.

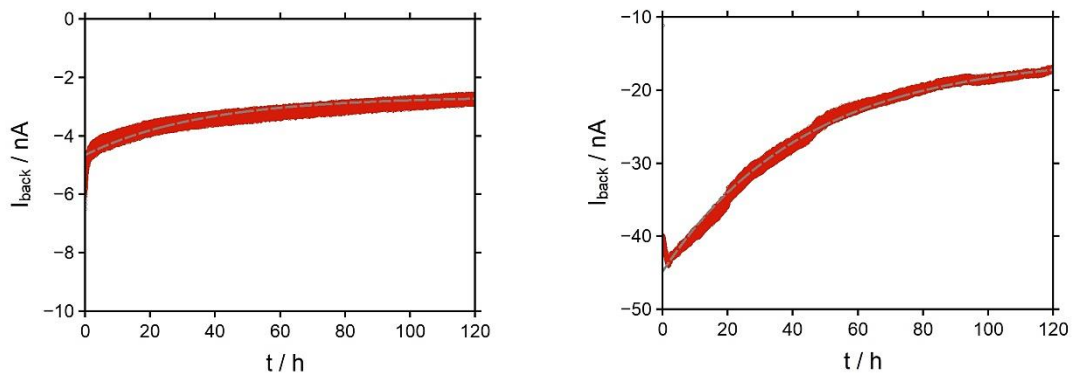


Abbildung 5-36: Strom-Zeit Kurve für die Langzeitbestrahlung an dem Glas mit 0,05 mm dicker Rückseitelektrode (links) und für das Glas mit 2 mm dicker Rückseitelektrode (rechts).

Sie wurden nach Gleichung 5-10 verarbeitet und die erhaltenen Werte für R_{BL} , Q_{ges} und E_D in Tabelle 5-10 dargestellt. Für die Berechnung von E_D wurde, da ein entsprechendes Profil nur in einem Fall zugänglich war, eine geschätzte Länge von 100 nm verwendet.

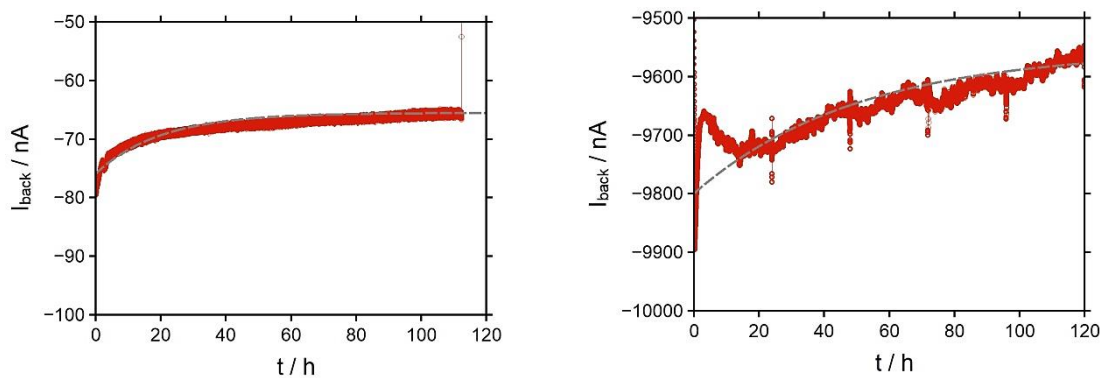


Abbildung 5-37: Strom-Zeit Kurve für die Langzeitbestrahlung an dem Glas mit 500 nm dicker gesputterter Rückseitelektrode (links) und das Glas mit 500 nm dicker Folienrückseitelektrode (rechts). Die Werte für diese Messung sind mit der Methode des gleitenden Mittelwertes geglättet.

Auffällig ist, dass bei dem Profil des Glases mit der 500 nm dicken Folienelektrode ein um zwei Größenordnungen höherer Rückseitenstrom über die Zeit detektiert wurde, als in den anderen drei Langzeitmessungen. Der Verlauf der I-t-Daten ähnelt sich für die Gläser mit der 0,05 mm dicken Blechelektrode und der 500 nm dicken gesputterten Filmelektrode. Allerdings ist der Rückseitenstrom bei letzterer Probe einen Faktor zehn größer als bei dem Glas mit der Blechelektrode. Die Größenordnungen des Rückseitenstroms, der an den Gläsern mit der aufgeklebten zwei mm dicken Elektrode und der 500 nm dicken aufgesputterten Elektrode gemessen wurde, liefern Werte in der gleichen Größenordnung.

Ergebnisse und Diskussion

Allerdings weist die I-t-Kurve des aufgeklebten Glases in den ersten fünf Stunden eine betragsmäßige Zunahme des Stroms auf; erst nach fünf Stunden beginnt der Strom kontinuierlich betragsmäßig abzunehmen.

Tabelle 5-9: Fitparameter für die I-t-Daten der verschieden dicken Elektroden.

Dicke / mm	I_0 / nA	I_1 / nA	I_2 / nA
0.0005 Film	-75.5	-10.35	-65.5
0.0005 Folie	-9799.06	-244.06	-9555
0.05 Blech	-4.65	-2.65	-2
2 massiv	-44.776	-29.476	-15.3

In Tabelle 5-10 ist neben den Werten für R_{BL} , Q_{ges} und E_D auch die prozentuale Stromänderung angegeben. Diese zeigt deutlich, dass die Elektrode im Fall der 500 nm dicken Folie so gut wie keinen blockierenden Charakter aufweist. Am besten blockiert die massive geklebte Elektrode, gefolgt von der angepressten Blechelektrode. der 500 nm dicke gesputterte Film blockiert offensichtlich auch nur zu 18% und damit in etwa genauso schlecht wie der 100 nm dicke gesputterte Film mit 21 %.

Tabelle 5-10: R_{BL} , Q_{ges} , E_D und ΔI in Abhängigkeit der Dicke des verwendeten Elektrodenmaterials.

Dicke / mm	R_{BL} / Ω	Q_{ges} / mC	E_D / V/cm	ΔI / %
0.0005 Film	$2.389 \cdot 10^8$	-27.46	$-2.473 \cdot 10^7$	18
0.0005 Folie	$3.337 \cdot 10^7$	-11730	$-8.144 \cdot 10^7$	2.5
0.05 Blech	$3.9176 \cdot 10^9$	1.42	$-1.038 \cdot 10^8$	43
2	$2.647 \cdot 10^9$	-11.17	$-7.802 \cdot 10^8$	66

Das in der Stromänderung beobachtete Verhalten spiegelt sich auch in den berechneten Grenzflächen-Widerständen wieder.

Für die 500 nm dicke Folie ist dieser Widerstand zwei Größenordnungen kleiner als für die beiden massiven Elektroden, sowie die gesputterten Elektroden aus Gold, Chrom und Platin und eine Größenordnung kleiner als für die beiden aufgesputterten Elektroden.

Das Verhalten des Glases mit der Folienrückseite kann zusammenfassend wie folgt beschrieben werden: Durch Nanoporen, die durch den Herstellungsprozess bereits im Elektrodenmaterial vorhanden sind, ist es möglich, dass von Beginn an, Cu^+ als dritte mobile Spezies durch das Glas transportiert wird. Dadurch verbinden sich Glas und Elektrode derart, dass das Glas an der Vorderseite im bombardierten Bereich eine deutliche Kupferanlagerung zu sehen ist. Durch Kupferkanäle, die sich so bevorzugt bilden, können die Elektronen aus der Bestrahlung leicht durch das Glas auf die Rückseite wandern und somit das Auskristallisieren des Glases ermöglichen.

Auf Grund dieser intensiven Änderungen in der Beschaffenheit des Probenmaterials ist es möglich, dass die Probe deutlich andere Leitfähigkeiten erhält. Dieses Verhalten ist kompatibel mit den gemessenen hohen Strömen, der veränderten Ionisationswahrscheinlichkeit und daher verrauschten Signalen der ToF-SIMS Messung und der geringen Blockade der Probe. Die in diesem Fall identifizierbaren mobilen Teilchen sind e^- , Na^+ , K^+ und Cu^+ . Der Anteil der elektronischen Leitfähigkeit wird hier auf 30 bis 50% der gesamten Leitfähigkeit geschätzt (eher hoch).

Das Verhalten der Messung des Glases mit der Blechelektrode ($d = 0.05 \text{ mm}$) weist ein Tiefenprofil ähnlich denen gepolter Proben auf. In beiden Fällen sind Verarmungszonen im Bereich der Vorder- und Rückseite des Glasmaterials zu finden. Da keine Spuren von Cu^+ im Glas nachgewiesen werden konnten, kommen als mobile Ladungsträger im Fall dieses Experimentes nur Na^+ und K^+ , sowie e^- in Frage.

Ein Unterschied zu Elektropoling-Messungen besteht darin, dass in der I-t-Charakteristik der gemessene Strom nicht auf 0 nA zurückgeht, sondern bei -2 nA konstant zu werden scheint. Aus den Überlegungen des vorherigen Abschnittes, die zur Formulierung von Gleichung 5-7 geführt haben, kann geschlussfolgert werden, dass die Restleitfähigkeit der Probe auf den Transport von Elektronen durch das Material zurückzuführen sein muss. Der Anteil der elektronischen Leitfähigkeit wird hier auf etwa 10 bis 30% der gesamten Leitfähigkeit geschätzt.

Im Unterschied zur Messung an dem Glas mit der Blechelektrode weist die Messung des Glases mit der geklebten massiven Elektrode eine bessere Blockierungseigenschaft, aber auch höhere gemessene Ströme, sowie einen leicht anderen I-t-Verlauf auf. Auch das Vorderseitenprofil zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit dem zuvor besprochenen. Offensichtliche Unterschiede zwischen den beiden Proben bestehen in der Verwendung eines wärmeleitfähigen Klebers und einer 1.95 mm dickeren Elektrode.

Das Verhalten des Glases mit der aufgeklebten Elektrode wird daher folgendermaßen erklärt: Durch die Verwendung des Wärme leitenden Klebers wird der Kontakt zur Heizung verbessert und dadurch die Transporteigenschaften im Glas optimiert, was sich in einem Faktor zehn im detektierten Strom äußert. Die bewegten Ladungsträger sind offensichtlich Na^+ und K^+ , ein kleiner Anteil elektronischer Leitfähigkeit, der sich mit der Zeit entwickeln kann auf Grund der fehlenden Information von der Rückseite nicht ausgeschlossen werden.

Das Verhalten der Messung des Glases mit der 500 nm dicken aufgesputterten Filmelektrode verhält sich im ToF-SIMS Profil wie die Probe mit der 100 nm dicken Chrom-Elektrode aus dem vorherigen Abschnitt.

Allerdings deutet die Auswertung der Strom-Zeit-Charakteristik daraufhin, dass sich die Probe ähnlich schlecht blockierend verhält, wie die Probe mit der aufgesputterten 100 nm dicken Kupferelektrode. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass für das Blockierungsverhalten die Dicke weniger ausschlaggebend ist als die Wahl des Materials (Kupfer und homogen oder mit Poren).

Die Dicke der Elektrode hat dagegen einen deutlichen Einfluss darauf, ob die Elektrode durch die Mobilisierung der Cu^+ -Ionen vollständig (100 nm Cu-Filmelektrode) oder nur teilweise abgebaut wird (500 nm Cu-Filmelektrode).

Die an den Transportprozessen an dieser Probe beteiligten Ladungsträger sind als dominierende Spezies Na^+ und K^+ (geschätzt 50 %), sowie später einsetzend und daher weniger dominant Cu^+ (zwischen 20 und 30 %) und e^- (zwischen 10 und 30 %).

Untersuchungen am System Me-D263T-Me

Um die Transportprozesse im Glas weiter zu untersuchen, bietet es sich an, beidseitig beschichtete Gläser mit Elektronen zu bestrahlen. Daher wurden je vier unbehandelte D263T-Gläser von beiden Seiten mit 100 nm des gleichen Metalls besputtert und von ihnen Strom-Spannungs-Daten auf-, sowie Langzeitbestrahlungen an ihnen vorgenommen.

Dabei ist zu beachten, dass zwischen Maske und Probe in diesem Fall ein PEEK-Ring gelegt wurde, um einen Kurzschluss der Maske mit der Probe und dadurch gegebenenfalls mit der Rückseite zu vermeiden. Die verwendeten Metalle waren Gold, Platin, Chrom und Kupfer.

Die Strom-Spannungs-Daten sind in den Abbildungen 5-38 und 5-39 dargestellt. Die entsprechenden Strom-Zeit-Kurven dazu sind ebenfalls in Anhang B in den Abbildungen 0-19 und 0-20 zu finden. Sie lassen keine Zeitabhängigkeit erkennen. Wie zu erkennen ist, folgen die Kurven unabhängig von der Temperatur einer einheitlichen Strom-Spannungs-Charakteristik.

Der Verlauf für das System Au-D263T-Au weicht leicht von denen der anderen Proben ab, da hier ab -17.5 V eine Streuung mit steigender Temperatur zu erkennen ist. Diese reicht aber nicht aus, um eine ARRHENIUS-Auswertung der Daten vornehmen zu können.

Die Verläufe der übrigen Systeme weisen eine weitere Gemeinsamkeit auf, die sie von dem System Au-D263T-Au abgrenzt: Die Kurvenform verläuft von 0 bis -17.5 V parallel zur x-Achse, knickt bei -20 V ab, weist bei -25 V und -40 nA einen Wendepunkt auf und verläuft anschließend linear mit leichter temperaturabhängiger Streuung der Werte.

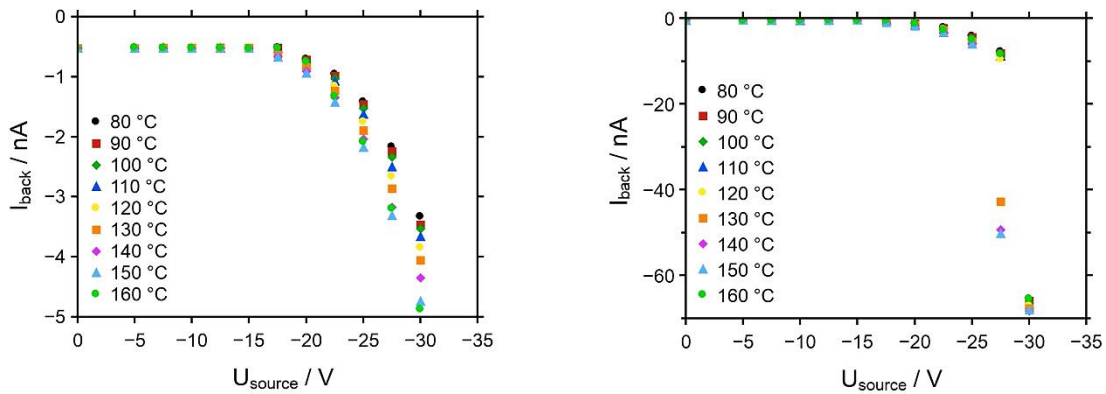


Abbildung 5-38: Strom-Spannungs-Kurven des Systems Au-D263T-Au (links) und des Systems Pt-D263T-Pt (rechts).

Der Verlauf der Messung am System Cu-D263T-Cu weicht von den genannten Werten etwas ab, weist aber den gleichen Verlauf auf. Eine ARRHENIUS-Auswertung der Daten war also bei keiner der untersuchten vier Proben möglich.

Da die Daten der Strom-Spannungskennlinien der Kennlinie einer Diode ähneln, wurde eine Vergleichs-Messung an einem p-dotierten Siliciumwafer durchgeführt, um aus etwaigen Gemeinsamkeiten und Unterschieden Schlüsse für das Transportverhalten der Proben zu schließen. Der Siliciumwafer wurde dazu mit der nicht polierten Seite mit Heat Away kontaktiert und auf die Elektrode gepresst, die polierte Seite wurde bestrahlt. Die erhaltenen Strom-Spannungs-Daten sind in Abbildung 5-40 dargestellt.

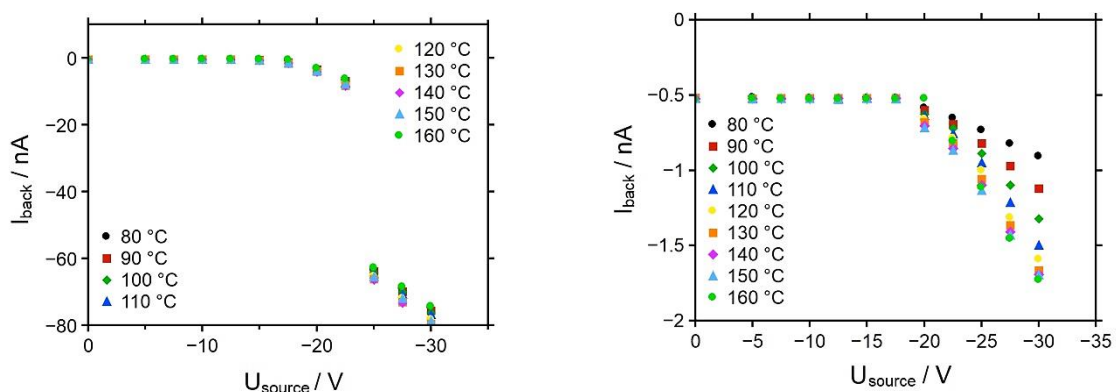


Abbildung 5-39: Strom-Spannungs-Kurven des Systems Cu-D263T-Cu (links) und des Systems Cr-D263T-Cr (rechts).

Auffällig ist, dass der Kurvenverlauf sehr gut mit denen der Messungen am System Me-D263T-Me übereinstimmt, wenn auch der Messbereich für den Siliciumwafer größer gewählt wurde, um auch die charakteristischen Punkte aufzunehmen.

Der Wendepunkt liegt für den Siliciumwafer bei -60 V und -15 mA. Der Wafer ist demnach in Sperrrichtung gepolt. Die Strom-Zeit-Daten für die Strom-Spannungs-Messung des Siliciumwafers sind in Anhang B in Abbildung 0-23 dargestellt.

Die Ähnlichkeit zwischen Siliciumwafer und dem System Me-D263T-Me lässt darauf schließen, dass sich das D263T-Glas zwischen zwei Metallelektroden ähnlich verhält wie eine Z-Diode (ZENER-Diode, die so gebaut ist, dass sie bis zum Überschreiten einer Spannung U_s nur wenig Strom durchlässt und danach leitfähig wird.^[373]). Somit kann das im vorherigen Abschnitt vorgestellte Modell zur Erklärung der Transportprozesse herangezogen werden.

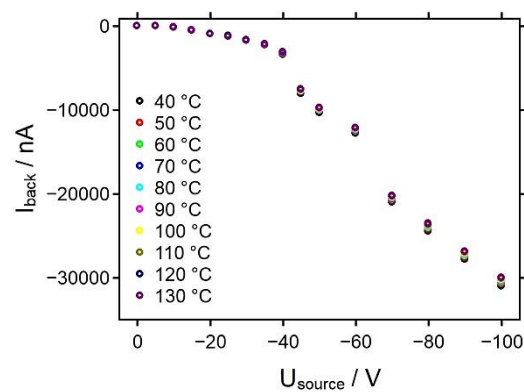


Abbildung 5-40: Strom-Spannungs-Kennlinie eines Siliciumwafers, aufgenommen mittels Elektronen-Bestrahlung.

Durch die Bestrahlung mit Elektronen lädt sich die Metalloberfläche gleichmäßig auf ein Potential $\leq U_{source}$ auf. Der Bulk des Glases ist wie oben erklärt in seinem Verhalten ähnlich zu einem p-dotierten Halbleiter.

Die Kontaktierung mit der geerdeten Rückseite stellt somit einen Halbleiter-Metall-Kontakt dar. Das Gesamtsystem Metall-Glas-Metall kann unter den im vorherigen Abschnitt getroffenen Annahmen als np-pn-Element (Dreischicht-Diode, *Diac*) verstanden werden, da durch die aufgesputterten Metalle ein kleiner Bereich der Vorder- und Rückseite des Glases n-dotiert sein wird.^[373]

Ähnlich wie bei Dioden, kann auch bei den Strom-Spannungs-Daten des Systems Me-D263T-Me für jedes Metall eine Spannung U_0 bestimmt werden. Das Vorgehen dazu ist in 5.3 beschrieben. Die entsprechenden Graphen befinden sich in Anhang B in den Abbildungen 0-21 und 0-22. Tabelle 5-11 listet die erhaltenen Werte für U_0 auf.

Tabelle 5-11: U_0 für das entsprechende Metall der I-U-Messungen am System Me-D263T-Me.

Metall	U_0 / V
Cu	-17.83
Au	-18.55
Pt	-19.98
Cr	-20.16

Die Langzeitbestrahlungen mit Elektronen wurden wie in Kapitel 4 beschrieben durchgeführt. Die anschließenden ToF-SIMS-Analysen der Vorder- und Rückseiten sind in den Abbildungen 5-41 bis 5-44 dargestellt. Die Vorderseitenprofile scheinen bis auf kleine Details sehr ähnlich zu sein. Daher erscheint es sinnvoll, den gleichen Mechanismus in allen Proben anzunehmen.

Interessanterweise ist nur im Fall Cr-D263T-Cr das Elektrodenmaterial auf der Vorderseite vor dem Glasbeginn detektierbar. In allen anderen Fällen weist das Elektrodenmaterial-Signal direkt nach dem Anstieg der Si^+ - und B^+ -Signale einen Peak auf.

Im Fall des Kupferelektrodenmaterials liegt dieser Peak direkt auf dem Anstieg der Signale von Si^+ und B^+ . In allen vier Fällen weist das Na^+ -Signal einen Peak an der Oberfläche auf.

Dieser liegt im Fall Cr-D263T-Cr auch noch vor dem Chrom-Signal. Dies deutet auf eine Na-Abscheidung an der Vorderseite des Glases, auf der Oberfläche der Elektrode hin. Das K^+ -Signal verhält sich wie Na^+ im Fall der Au- und Cr-Elektroden.

Für Pt weisen die Signale von Na^+ und K^+ einen zweistufigen Anstieg auf Bulk-Niveau noch vor Glasbeginn auf. Im Fall Cu-D263T-Cu verhält sich K^+ wie die Signale der glasbildenden Elemente.

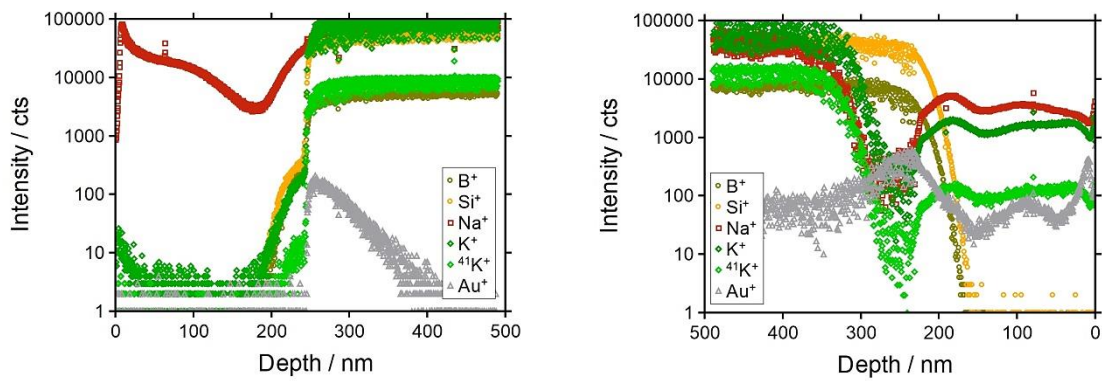


Abbildung 5-41: Rohdaten des Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) des mit Elektronen langzeitbestrahlten Systems Au-D263T-Au.

Für das Rückseitenprofil der Probe Au-D263T-Au fällt der wellige Verlauf des Au-Signals, an dem sich auch die Signalverläufe von Na^+ und K^+ zu orientieren scheinen, auf. Im Bereich des Au-Peaks, der wieder tiefer im Glas als der Anstieg der glasbildenden Elemente liegt, verlaufen Na^+ und K^+ durch ein Minimum bei etwa 250 nm.

Der Anstieg auf Bulk-Niveau der beiden Signale geschieht im Bereich von 250 nm bis 320 nm. Das Au-Signal fällt nicht auf 0 cts im Bereich des Bulks ab.

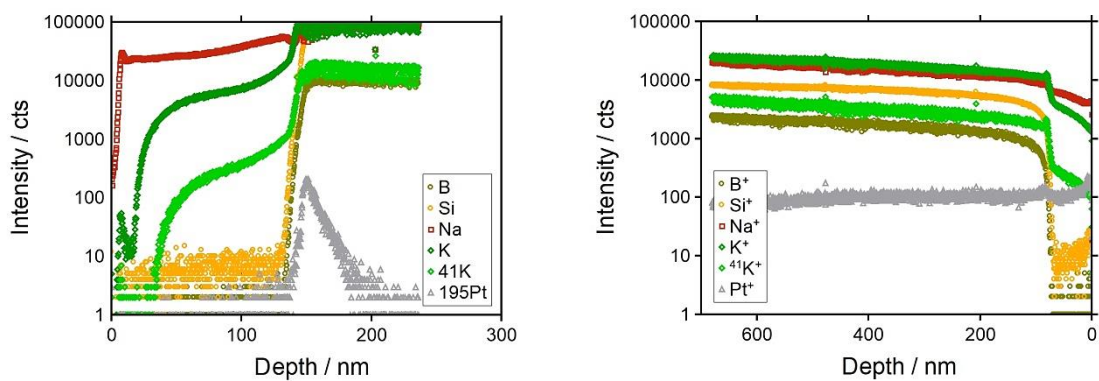


Abbildung 5-42: Rohdaten des Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) des mit Elektronen langzeitbestrahlten Systems Pt-D263T-Pt.

Auch an der Rückseite des Systems Pt-D263T-Pt weisen Na^+ und K^+ einen Verlauf ähnlich zum Pt-Signal auf: An der Oberfläche scheinen Pt^+ und Na^+ angereichert, K^+ dagegen verdrängt zu sein. Am Übergang zum Glas, im Bereich des Anstiegs der Signale von Si^+ und B^+ bei etwa 75 nm, durchlaufen Na^+ , K^+ und Pt^+ erneut ein lokales Maximum. Genau wie Au, fällt auch Pt im Bereich des Glasbulks nicht auf 0 cts ab. Das Bulk-Niveau von Na^+ und K^+ scheint direkt nach dem kleinen Peak am Glasanfang erreicht zu sein.

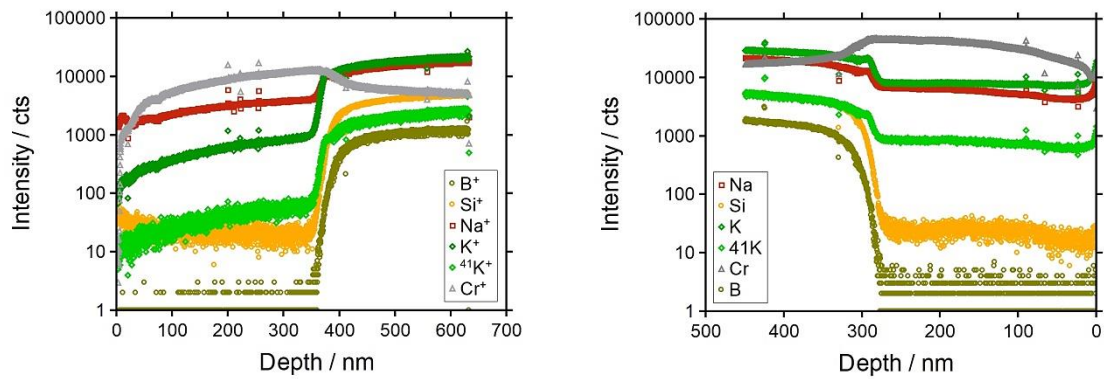


Abbildung 5-43: Rohdaten des Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) des mit Elektronen langzeitbestrahlten Systems Cr-D263T-Cr.

Im Rückseitenprofil des Systems Cr-D263T-Cr fällt auf, dass sich Na^+ und K^+ wieder gleich verhalten. Sie weisen an der Oberfläche eine leichte Anreicherung auf und steigen bei ca 280 nm direkt auf Bulk-Niveau an. Der Übergang ins Glasmaterial ist durch einen Anstieg der Signale von Si^+ und B^+ gegeben und liegt bei etwa 300 nm. Das Cr^+ -Signal verläuft invers dazu: Es ist an der Oberfläche etwas verdrängt, weist am Glasübergang einen Peak auf und fällt dann über einen Bereich von 150 nm auf ein konstantes Niveau bei ca 10000 cts ab.

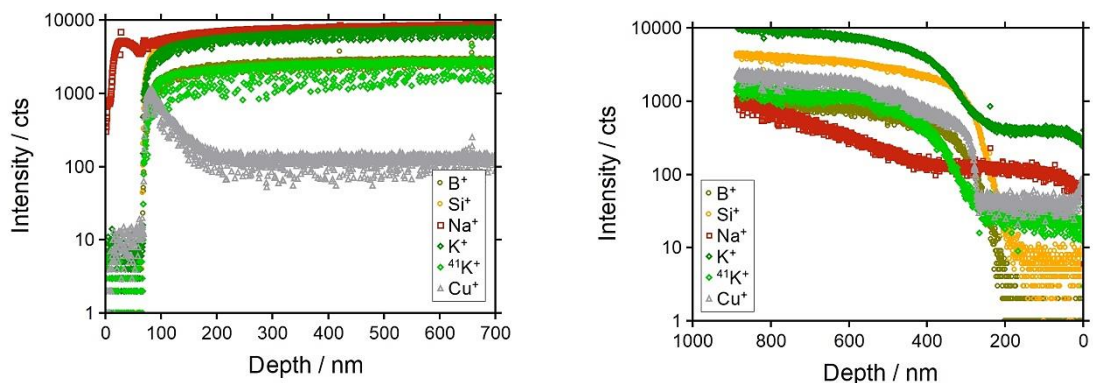


Abbildung 5-44: Rohdaten des Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) des mit Elektronen langzeitbestrahlten Systems Cu-D263T-Cu.

Das Rückseitenprofil der Probe Cu-D263T-Cu verläuft vergleichbar zu dem aus dem vorherigen Abschnitt D263T-Cu. Cu^+ , Na^+ und K^+ sind im Bereich vor dem Glasanfang in geringerer Intensität vorhanden und steigen bei 230 nm auf Bulk-Niveau an. Der Anstieg der Signale von Si^+ und B^+ verläuft etwas früher, bei 200 nm. Das Na^+ -Signal im Glasbulk verläuft nicht sofort auf dem Bulk-Niveau, sondern über einen Bereich von 600 nm weist das Profil noch einen Anstieg auf.

Der Anstieg im Cu^+ -Signal weist eine vergleichbare Steilheit wie Si^+ und B^+ auf, der Anstieg in K^+ verläuft etwas flacher und der Anstieg in Na^+ verläuft am flachsten, zusätzlich dazu auch noch räumlich versetzt. Für die Kupferelektrode kann das Rückseitenprofil wie in zwei Abschnitten zuvor erklärt werden: Cu^+ scheint als dritte mobile Spezies ins Glas über zu gehen.

Für das Chromelektroden-Profil stellt Cr^+ das intensivste Signal im Bereich der Elektrode dar. Im Bulk fällt das Signal aber nur um 50 % ab. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass Chrom eine hohe Sputterausbeute hat.

Auch für diese Langzeitbestrahlungen wurde die Strom-Zeit-Charakteristik aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 5-45 links für alle fünf Systeme dargestellt. In der rechten Grafik sind die Daten für Au und Cu vergrößert dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die sich detektierten Ströme zwischen Au, Cu und Pt, Cr um den Faktor 13-20 unterscheiden. Für alle Elektrodenmaterialien außer Cr weisen die I-t-Daten der Langzeitbestrahlung den gleichen Trend auf: Der Strom nimmt mit fortschreitender Zeit betragsmäßig zu. Die prozentualen Stromänderungen sind in Tabelle 5-12 aufgelistet. Das Au-D263T-Au-System blockiert am besten, gefolgt von Platin und Kupfer.

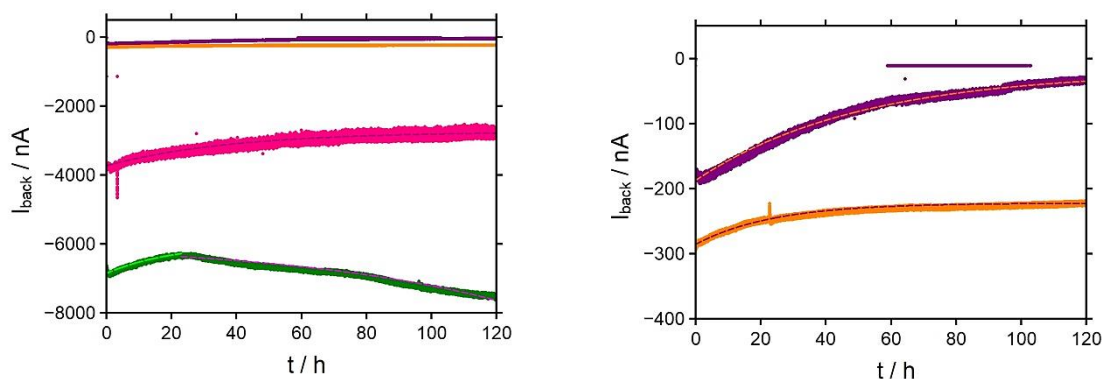


Abbildung 5-45: Strom-Zeit-Charakteristiken der Langzeitbestrahlungen an dem System Me-D263T-Me. Links die Daten für Au (violett), Cu (orange), Pt (pink) und Cr (grün). Rechts die Daten für Au (violett) und Cu (orange).

Für die Chromelektrode nimmt der Strom in den ersten 23 Stunden um 7 % ab, steigt aber anschließend kontinuierlich um 17 %.

Diese Beobachtung ist verschieden von der, die bei der Untersuchung der Gläser mit nur einer Elektrode in zwei Abschnitten vorher gemacht wurde.

Auch diese Strom-Zeit-Daten wurden mit der in Gleichung 5-8 dargestellten Funktion angepasst und die erhaltenen Fitfunktionen als gestrichelte Linien in Abbildung 5-45 mit dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Messung mit den Chrom-Elektroden mit Hilfe von zwei Fitfunktionen angepasst werden musste. Diese sind in der linken Abbildung grün und magenta gestrichelt dargestellt. Der Fit für das System Pt-D263T-Pt ist ebenfalls in der linken Abbildung als dunkelblau gestrichelte Linie dargestellt.

Für die Systeme mit Au und Cu sind die Fitfunktionen in der rechten Abbildung als orange (Au) und violett (Cu) gestrichelte Linien gegeben. Die Fitparameter sind in Tabelle 5-13 dargestellt. Die berechneten Widerstände für die blockierenden Zonen sind wie die Werte für Q_{ges} und E_D ebenfalls in Tabelle 5-12 aufgelistet. Hierbei ist zu beachten, dass für Chrom auf Grund der zwei verschiedenen Fitfunktionen zwei verschiedene Werte für R_{BL} existieren.

Tabelle 5-12: Änderung des detektierten Rückseitenstroms bei der Langzeitbestrahlung.

Metall	$\Delta I / \%$	Q_{ges} / C	$E_D / V/\text{cm}$	R_{BL} / Ω
Au	82	0.033	-1.11×10^9	1.43×10^9
Cu	23	0.102	-2.62×10^9	1.78×10^9
Pt	27	1.34	-5.193×10^{10}	1.996×10^9
Cr	10	2.95	-2.82×10^{10}	1.485×10^9
			-6.227×10^7	6.646×10^7

Für die Berechnung von E_D wurden die Mittelwerte der Elektrodenbereiche von Vorder- und Rückseite als Tiefe verwendet.

Tabelle 5-13: Fitparameter für die Strom-Zeit-Daten der Langzeitbestrahlungen am System Me-D263T-Me.

Metall	I_0 / nA	I_1 / nA	I_2 / nA
Au	-185.93	-167.43	-18.5
Cu	-284.25	-221	-63.25
Pt	-3721.82	-2732	-989.82
Cr	-6843.21	-5989	-854.21
	-6244.15	-295.15	-5949

Die Systeme mit Au, Cu und Pt verhalten sich demnach ähnlich. Auch das System mit Cr scheint in den ersten 23-24 Stunden nach dem gleichen Prozess abzulaufen, allerdings ändert sich dieser nach 24 Stunden so, dass der Prozess dann dem vorherigen entgegengesetzt zu sein scheint.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass anhand der Strom-Spannungs-Charakteristiken unter der Annahme, dass das Glas wie ein Halbleiter betrachtet werden kann, das System Me-D263T-Me einer Dreischichtdiode entspricht. Da das Glas ein Borosilikatglas ist, das zu einem überwiegenden Teil aus Si und nur einem kleineren Anteil B besteht, könnte man vereinfacht auch von amorphem Bor-dotiertem Silicium sprechen, also einem p-dotierten Halbleitermaterial.

Der Übergang zu einem Metall stellt dann einen pn-Übergang dar. Somit entspricht das System Me-D263T-Me einem npn-Übergang. Wird die Vorderseite nun negativ aufgeladen, entsteht ein np-pn-Übergang, also eine Diode, an die eine dotierte Halbleiterschicht angelagert wird. Die entsprechenden elektronischen Bauteile dieser Art werden Dreischichtdiode genannt.

Diese Bauteile wechseln bei Erreichen einer bestimmten Durchbruchsspannung von einer Form mit hohem Widerstand in eine Form mit niedrigem Widerstand. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den durchgeführten Strom-Spannungs- und Strom- Zeit-Daten.

Unter Zuhilfenahme der Erklärung aus dem vorherigen Abschnitt scheint es durch die Ausbildung blockierender Zonen / unterschiedlich dotierter Bereiche in den ersten drei Fällen dennoch teilweise zu einer Blockierung des Stroms zu kommen. Diese Blockierung ist auch in den ersten 23 Stunden des Experimentes mit Chrom ausgeprägt.

Bei dem Experiment e-Cr-D263T-Cr ist allerdings die Stromdichte so hoch, dass es denkbar ist, dass nach etwa 23 Stunden eine kritische Ladungsmenge eingetragen wurde, so dass der Gesamtwiderstand des Systems reduziert wird, wodurch die Durchbruchfeldstärke erreicht wird und die Probe elektrisch leitend wird. Als Folge steigt der Strom betragsmäßig so lange weiter an, bis der Elektronenstrahl ausgestellt wird.

POTAMIANOU et al. haben 1990 berechnet, dass in einem System bestehend aus einer dünnen isolierenden Schicht zwischen zwei blockierenden Elektroden der Ladungstransport zeit- und feldabhängig ist. Die Zeitabhängigkeit des Feldes beeinflusst diesen Zusammenhang maßgeblich mit.^[374]

5.3 Untersuchungen an Lithium-Vanadium-Phosphat-Gläsern

Für das im Folgenden vorgestellte Projekt wurde ein Glassystem mit der allgemeinen Summenformel $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$ synthetisiert. Die Synthese ist in 3.6 beschrieben. Dieses Glassystem zeichnet sich durch seine Fähigkeit zur gemischten ionischen und elektronischen Leitfähigkeit aus.

Dabei wird die ionische Leitfähigkeit über die vorhandenen Lithiumionen realisiert, während die Vanadiumionen Redoxzentren bilden, die je nach ihrer Oxidationsstufe Elektronen abgeben und / oder aufnehmen können. Hier ist auch die Aufnahme und Abgabe mehrerer Elektronen von ein und demselben V^{n+} -Zentrum möglich.^[369]

Wie an Glassystemen ähnlicher Zusammensetzungen bereits gezeigt wurde^[20–27,164,375–378], variiert die ionische Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung. Bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Gläsern wurde der Phosphatanteil konstant bei 45 mol-% gehalten.

Werte für die jeweiligen Glasübergangstemperaturen, sowie Details zur Synthese sind in 3.6 beschrieben. Die Glasdichten, die im Rahmen eines Masterpraktikums von Christoph KÖNIG gemessen wurden, sind in Abbildung 5-46 links dargestellt.

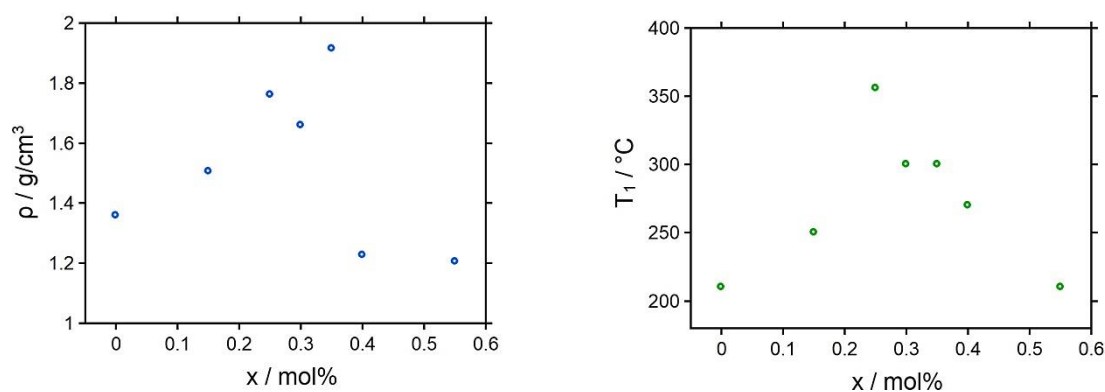


Abbildung 5-46: Glasdichten als Funktion der Zusammensetzung (links) und Schmelztemperatur als Funktion der Zusammensetzung (rechts).

Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Lithiumanteil die Glasdichte zunimmt. Bei einem Lithiumanteil von $x = 0.35$ mol-% wird die größte Dichte des Glassystems erreicht. Die Dichten der beiden Lithium reichsten und Vanadium ärmsten Gläser weisen die kleinsten Dichten auf.

Interessanterweise liegt die höchste Schmelztemperatur wie in Abbildung 5-46 rechts gezeigt nicht bei der Zusammensetzung mit der höchsten Dichte, sondern bei der Zusammensetzung mit einem Lithiumanteil von $x = 25$ mol-%.

Diese Beobachtungen lassen auf Unterschiede in den Konnektivitäten in den Gläsern je nach Zusammensetzung schließen, wie auch TRICOT et al. 2004 für Natrium-Vanadium-Phosphatgläser festgestellt haben.^[379]

In ihrer Arbeit beschreiben sie, dass für verschiedene Zusammensetzungen von Natrium-Vanadium-Phosphatgläsern die Glasübergangstemperatur zunächst mit x ansteigt, ab $x = 20$ mol-% aber abnimmt. Mit Hilfe von ^{31}P MAS-NMR können sie dieses Verhalten der unterschiedlichen Konnektivität der PO_4 -Tetraeder zunächst mit einer, anschließend mit zwei Vanadatgruppen zuschreiben. Das unregelmäßige Verhalten von T_G mit x beruht daher auf überwiegender Netzworkebildung durch P_2O_5 bis $x = 20$ mol-% und der Übernahme der Netzworkebildung durch V_2O_5 ab $x = 20$ mol-%.^[379]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Leitfähigkeitsmessungen als auch Langzeitbestrahlungen an Gläsern der Zusammensetzungen $x = 0, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ und 55 mol-% vorgenommen, die im Folgenden diskutiert werden. Die entsprechenden Probenpräparationen sind in 3.6 und 4 zusammengestellt. Die Parameter für die Leitfähigkeitsmessungen sind in Tabelle 5-14 aufgelistet. Sie wurden so gewählt, dass eine zuverlässige Aussage über das Leitfähigkeitsverhalten der jeweiligen Probe getroffen werden kann.

Tabelle 5-14: Messparameter für die Leitfähigkeitsmessungen am System $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$.

Glas	$U_{\text{source}} / \text{V}$	$T / ^\circ\text{C}$
$\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$	-5...-50	100...180
$\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$	-5...-50	100...180
$\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$	-5,-7.5...-35	45...160
$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$	-5,...-50, -50...-100	150...230
$\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$	-5...-100	90...160
$\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$	-5...-50	100...180
$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$	-10...-100	35...120
$\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$	-5....-50	50...120

Leitfähigkeitsmessungen am System $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$

In den Abbildungen 5-47 bis 5-50 sind die J-U-Daten für die Gläser der verschiedenen Zusammensetzungen bei ausgewählten Temperaturen dargestellt. Die vollständigen Datensätze befinden sich in Anhang C in den Abbildungen 0-24 bis 0-26.

Für die Zusammensetzungen $x = 0, 15$ und 20 mol-% war es notwendig, einen PEEK-Ring zwischen die Probe und die vom Elektronenstrahl ausgeleuchteten Bereich auf der Probe definierende Maske zu legen, um Kurzschlüsse der Maske über die Probe mit der Rückseitenelektrode zu vermeiden. Für Proben mit größerem Lithiumanteil war der Widerstand zwischen Probe und Maske nicht mehr messbar, so dass auf den PEEK-Ring verzichtet wurde.

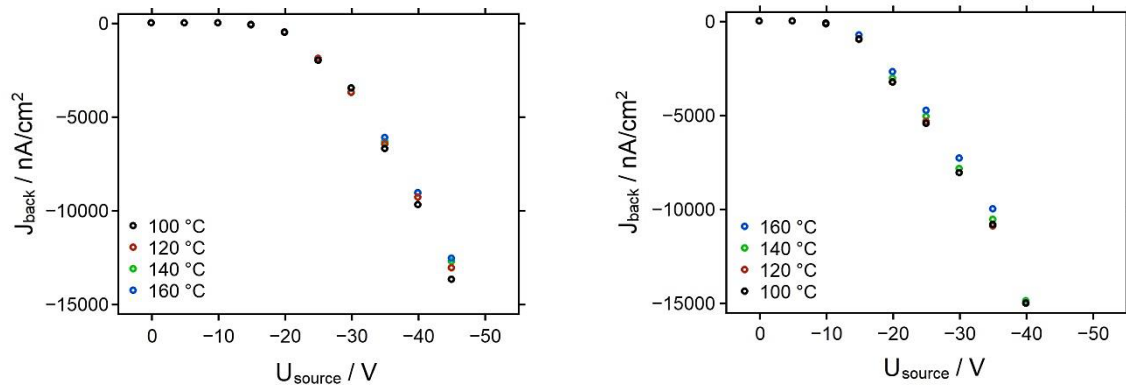


Abbildung 5-47: J-U-Kurven für $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ (links) und $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ (rechts).

Wie Abbildung 5-47 zeigt, weisen die Gläser $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ und $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ kein lineares Strom-Spannungs-Verhalten auf. Vielmehr erinnert die temperaturunabhängige Kennlinie an die Kennlinien verschiedener Halbleiterdioden (Vergleich mit der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie eines Si-Wafers in Abbildung 5-40).

Auch bei dem Glas der Zusammensetzung $x = 20$ mol-% ist noch keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen und die Datenpunkte fallen betragsmäßig erst nach Durchlaufen einer Spannung U_0 ab. Die letzten drei bis vier Datenpunkte liegen allerdings im Vergleich zu den Kennlinien der Gläser $x = 0$ mol-% und $x = 15$ mol-% bereits auf einer Geraden.

Für $x = 25$ mol-% wird dieser Trend bestätigt: Die Datenpunkte zeigen einen annähernd linearen Zusammenhang, weisen aber immer noch keine Temperaturabhängigkeit auf. Auffällig ist weiterhin, dass für diese Zusammensetzung die betragsmäßig niedrigsten Ströme detektiert werden.

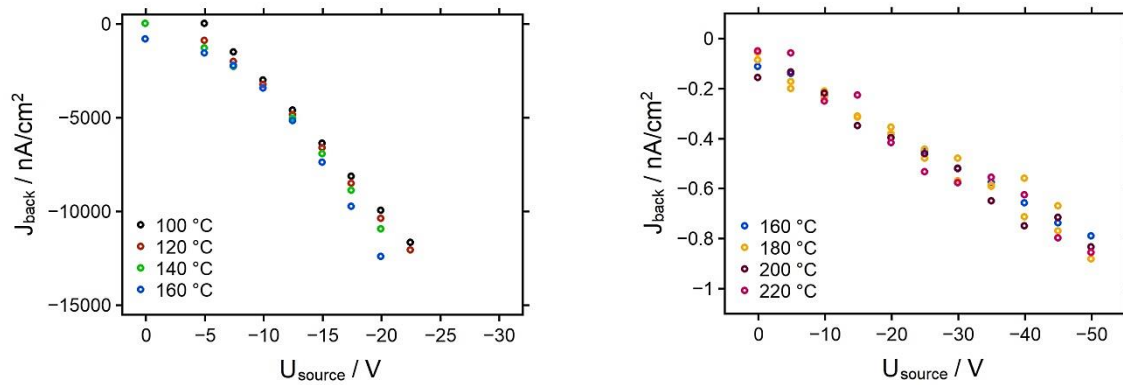


Abbildung 5-48: J-U-Kurven für $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$ (links) und $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ (rechts).

Der Grund für die vergleichsweise hohen Temperaturen bei der Aufnahme der J-U-Daten für $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ liegt darin begründet, dass durch Erweiterung des Temperaturfensters in beide Richtungen nach einer Temperaturabhängigkeit gesucht wurde. Die Daten für die übrigen untersuchten Temperaturen sind in Anhang C in Abbildung 0-25 dargestellt.

Die J-U-Daten für $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ weisen wie in Abbildung 5-49 links erkennbar, direkt-proportionale Variationen des Stroms mit Temperatur und Spannung auf.

Damit ist das Glas der Zusammensetzung $x = 30$ mol-% die erste Probe des Glassystems, die eine Temperatur- und eine Spannungsabhängigkeit, ähnlich der, wie sie bei ionisch leitenden Gläser bekannt ist, aufweist.

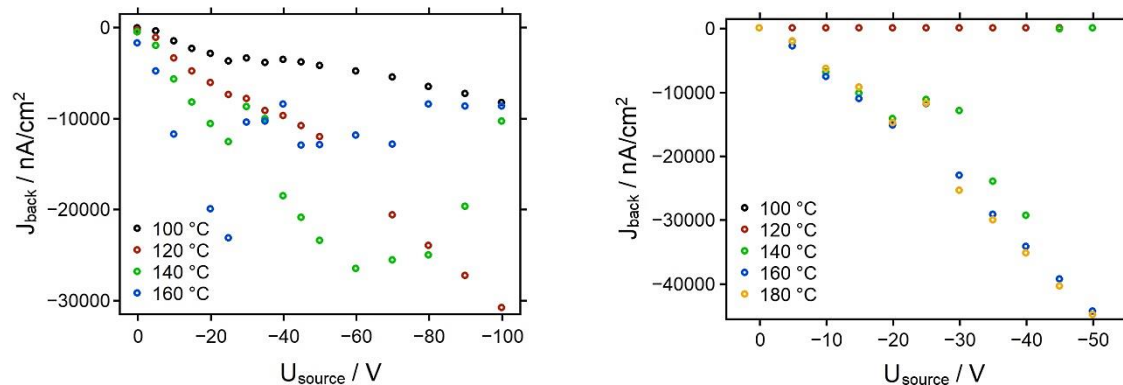


Abbildung 5-49: J-U-Kurven für $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ (links) und $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ (rechts).

Für $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ ist erst ab $T = 140$ °C eine Stromänderung messbar. Diese verläuft zwar linear, aber eine Temperaturabhängigkeit derart wie sie bei $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ beobachtet wurde, ist nicht erkennbar.

Abbildung 5-50 zeigt die J-U-Kennlinien für die Zusammensetzungen $x = 40$ mol-% und $x = 55$ mol-%. Interessanterweise verlaufen die Daten für $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ bis etwa $U_{\text{source}} = -60$ V linear fallend (betragsmäßig steigend), um im Anschluss relativ symmetrisch wieder linear anzusteigen (betragsmäßig fallend).

Für $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$ verlaufen die Daten bis $U_{\text{source}} = -25$ V betragsmäßig linear fallend, weisen aber als Besonderheit eine inverse Temperaturabhängigkeit ab $T = 100$ °C auf. Dieses Verhalten war so nicht erwartet.

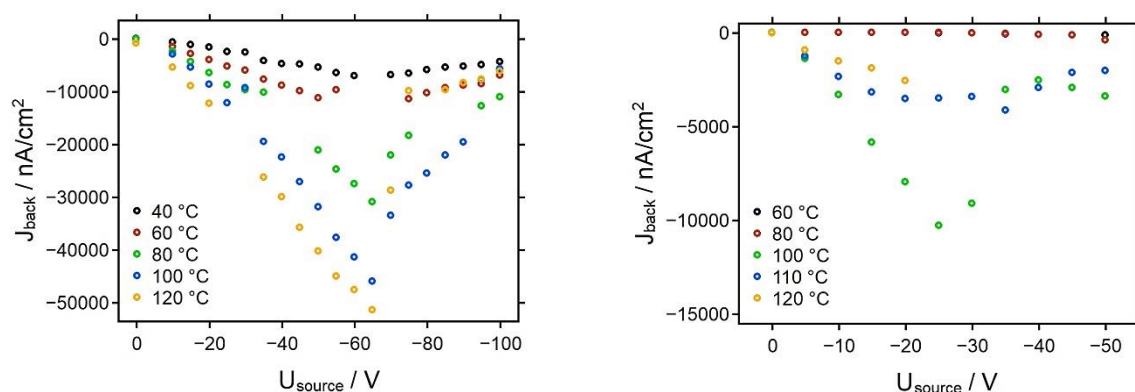


Abbildung 5-50: J-U-Kurven für $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ (links) und $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$ (rechts).

Da es sich bei der Zusammensetzung $x = 55$ mol-% um ein rein ionenleitendes Glas handelt, wäre stattdessen zu erwarten gewesen, dass hier eine Temperaturabhängigkeit wie bei anderen ionenleitenden Gläsern zu beobachten sein würde.

Für die Zusammensetzungen $x = 0, \dots, 30$ mol-% ist eine ARRHENIUS-Auswertung der Daten auf Grund der fehlenden Temperaturabhängigkeit nicht möglich. Daher wurde für diese Datensätze lediglich U_0 bestimmt.

Dafür wurde, wie in Abbildung 5-51 am Beispiel $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ exemplarisch gezeigt ist, jeweils in die ersten und letzten drei Datenpunkte eine Ausgleichsgerade $f_1(x)$ und $f_2(x)$ gelegt und der Schnittpunkt dieser Geraden mit der x -Achse ermittelt. Die Auswertung wurde bis auf Ausnahme von $x = 25$ mol-% jeweils bei einer Temperatur von $T = 120$ °C durchgeführt. Bei $x = 25$ mol-% wurde die Auswertung auf Grund fehlender Datenpunkte bei niedrigeren Temperaturen an den Daten der Temperatur $T = 160$ °C vorgenommen.

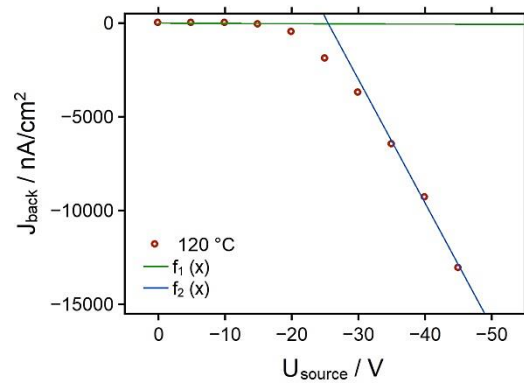


Abbildung 5-51: Bestimmung von U_0 für die Zusammensetzung $x = 0$.

Für die übrigen Zusammensetzungen sind die Auswertungen in Anhang C in Abbildung 0-27 zu finden.

Die erhaltenen Informationen über U_0 sind in Tabelle 5-15 zusammengefasst. Ein linearer Zusammenhang lässt sich leicht erkennen. In Abbildung 0-28 in Anhang C ist dieser auch grafisch dargestellt. Somit konnte für die ersten vier Zusammensetzungen dieses Glassystems die materialabhängige Größe U_0 bestimmt werden.

Tabelle 5-15: Werte von U_0 für die Zusammensetzungen $x = 0, 15, 20, 25$ mol-%.

x / mol-%	U_0 / V
0	-25.25
15	-14.14
20	-5.57
25	-2.02

In Anlehnung an die Durchbruchsspannung einer Halbleiterdiode gibt sie die Spannung an, ab der das Glas leitfähig wird. Dabei wird im Fall von $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ von reiner elektronischer Leitfähigkeit ausgegangen.

Mit zunehmendem Lithiumanteil nimmt auch der Anteil ionischer Leitfähigkeit zu. Als erstes Kriterium zur Identifizierung und Unterscheidung von elektronischer versus ionischer Leitfähigkeit wird daher an dieser Stelle die Temperatur unabhängige J-U-Kennlinie vorgeschlagen. Die ARRHENIUS-Auswertung für $x = 30$ mol-% liefert Ergebnisse, die anhand der J-U-Daten nicht erwartet wurden:

Für Spannungen von 0 bis -25 V wird eine lineare Abhängigkeit des $\ln(\sigma T)$ von $1000/T$ erhalten. Aus der Ausgleichsgeraden kann eine Aktivierungsenergie für den Transport von $E_{\text{act}} = 0.45 \text{ eV}$ bestimmt werden. Dieser Teil der Auswertung war zu erwarten, da die J-U-Kurven einen direkt-proportionalen Anstieg mit Temperatur und Spannung aufweisen.

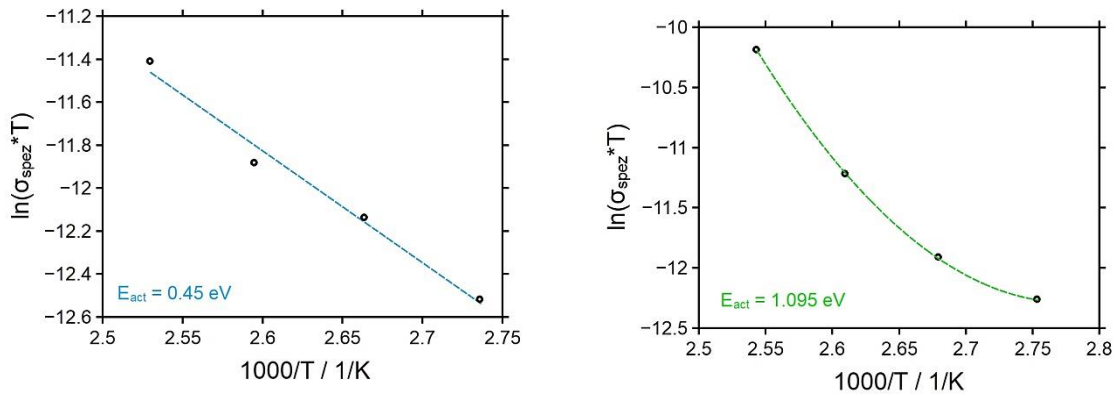


Abbildung 5-52: ARRHENIUS -Auswertung für das Glas der Zusammensetzung $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$. Links für Spannungen bis -25 V, rechts für Spannungen ab -30 V.

Für Spannungen ab -30 V liefert die ARRHENIUS-Auswertung allerdings eine quadratische Abhängigkeit zwischen $\ln(\sigma T)$ und $1000/T$. Ein derartiges Verhalten ist von Halbleitermaterialien bekannt. Dort wird die quadratische Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit mit einer Zunahme der Population im Leitungsband bei steigender Temperatur unter Abnahme der Population im Valenzband erklärt. Als Folge nimmt die Bandlücke zu. Über die VARSHNI-Formel (Gleichung 5-14) können die Werte angefitet und auf diese Weise die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Dabei bezeichnet β die DEBYE-Temperatur. α und $E_g(T = 0 \text{ K})$ bezeichnen materialspezifische Werte, die für Halbleitermaterialien tabelliert sind. In diesem Fall konnten die Werte über das anpassen an die Daten erhalten werden. Die Aktivierungsenergie ergibt sich dabei zu $E_{\text{act}} = 1.095 \text{ eV}$.

$$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - \alpha \cdot \frac{T^2}{T - \beta}$$

Gleichung 5-14: VARSHNI-Formel zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Es liegt nahe zu vermuten, dass die Aktivierungsenergien in diesem Fall den Bandlücken des Glases entsprechen. Weiterhin kann eine Vermutung lauten, dass ab -30 V Elektronen aus einem Valenzband des Glasnetzwerkes in ein Leitungsband angeregt werden, dass also ab einer Spannung von -30 V die elektronische Leitfähigkeit im Glas dominiert.

Ergebnisse und Diskussion

Dies wird untermauert von der Beobachtung dass die J-U-Kurven aussehen als wären sie aus zwei Datensätzen zusammengesetzt: Bis -25 V verlaufen sie linear, aber ab -30 V weisen sie einen Verlauf auf, wie er auch bei den Zusammensetzungen $x = 0, 15$ und 20 mol-\% beobachtet wurde, inklusive U_0 und anschließend exponentiellen Abfalls.

Für $x = 35 \text{ mol-\%}$ kann ein Mittelwert der J-U-Daten einen Eindruck von der Größenordnung liefern, in dem sich die Leitfähigkeit für dieses Glas befinden muss.

Bei einer Spannung von $U_{\text{source}} = -20 \text{ V}$ liegt der Leitwert für die Temperaturen $T = 140, 160, 180 \text{ °C}$ bei $G = 1.9465 \times 10^{-7} \text{ S}$.

Der Vergleich der Daten für $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ und $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ zeigt einen sehr deutlichen Unterschied zwischen zwei Gläsern mit nominell sehr ähnlicher Zusammensetzung auf. Dies wird auch durch die bei den Leitfähigkeitsmessungen aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven für die beiden Gläser in Abbildung 5-53 bestätigt.

Für die übrigen Proben dieses Glassystems sind die entsprechenden I-t-Daten in Anhang C in den Abbildungen 0-29 und 0-30 dargestellt.

Wie Abbildung 5-53 zeigt, kann für $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ ein relativ gleichmäßiger Anstieg des Stromes mit der Spannung und der Temperatur ausgemacht werden. Die transportierte Ladungsmenge berechnet sich nach den I-t-Daten zu $Q = -6.6 \text{ C}$.

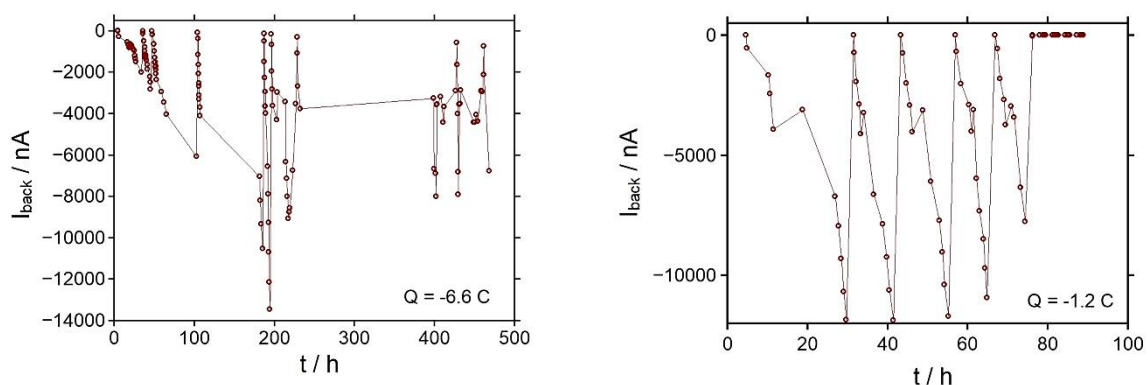


Abbildung 5-53: I-t-Kurven für die Aufnahme der J-U-Daten von $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ (links) und $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ (rechts).

Im Gegensatz dazu verlaufen die Strom-Zeit-Daten für die Leitfähigkeitsmessung an $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ für jede Temperatur genau gleich. Die bewegte Ladungsmenge berechnet sich hier zu $Q = -1.2 \text{ C}$ und stellt damit die betragsmäßig zweitgrößte bewegte Ladungsmenge in dem gesamten Glassystem dar.

Warum also wird durch das Glas mit $x = 30$ mol-% die 5.5-fache Ladung transportiert als durch das Glas mit $x = 35$ mol-%?

Unter Zuhilfenahme der Glasdichten aus Abbildung 5-46 könnte eine Erklärung dieser Beobachtung darin liegen, dass das Glas bei $x = 35$ mol-% die größte Dichte des gesamten Glassystems aufweist. Für $x = 30$ mol-% liegt eine vergleichsweise zu kleine Dichte vor.

Daher ist es denkbar, dass auf Grund der hohen Glasdichte der Li^+ -Transport in $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ behindert ist und der Elektronentransport trotz geringfügig weniger verfügbaren Vanadiumzentren im Vergleich zu $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ die Leitfähigkeit dominiert. Ähnliche Beobachtungen beschreibt KINCS 1996.^[380]

Die J-U-Daten des Glases $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ lassen für beide linearen Bereiche eine ARRHENIUS-Auswertung zu. Diese liefert in beiden Fällen einen linearen Zusammenhang und ist in Abbildung 5-54 dargestellt.

Die Aktivierungsenergien der beiden Datenbereiche liegen sehr nah beieinander. So ergibt die Auswertung im Bereich von Spannungen zwischen $U_{\text{source}} = 0, \dots -60$ V und Temperaturen zwischen $T = 40, \dots, 100$ °C eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{act}} = 0.352$ eV und im Bereich von Spannungen < -65 V bei Temperaturen von 35 bis 70 °C eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{act}} = 0.324$ eV. Ein delikates Detail ist hierbei, dass die beobachteten Leitfähigkeiten in diesem Bereich negativ sind.

Wie bei $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ ist es auch hier denkbar, dass die Aktivierungsenergien zum einen für die Aktivierung zum Transport von Li^+ zum anderen für den Transport von e^- gelten. Dass in diesem Fall keine quadratische Temperaturabhängigkeit beobachtet wird, kann daran liegen, dass der Anteil an verfügbaren Li^+ knapp dreimal dem Anteil an verfügbaren Redoxzentren für den e^- Transport entspricht. Damit würde der Elektronentransport erst bei höheren Spannungen langsam stattfinden.

Eine andere Möglichkeit, die beiden Aktivierungsenergien zu erklären, besteht darin, sie wie auch bei $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ als Bandlücke zu betrachten. Die Bandlücken in $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ lägen näher beieinander als bei $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$.

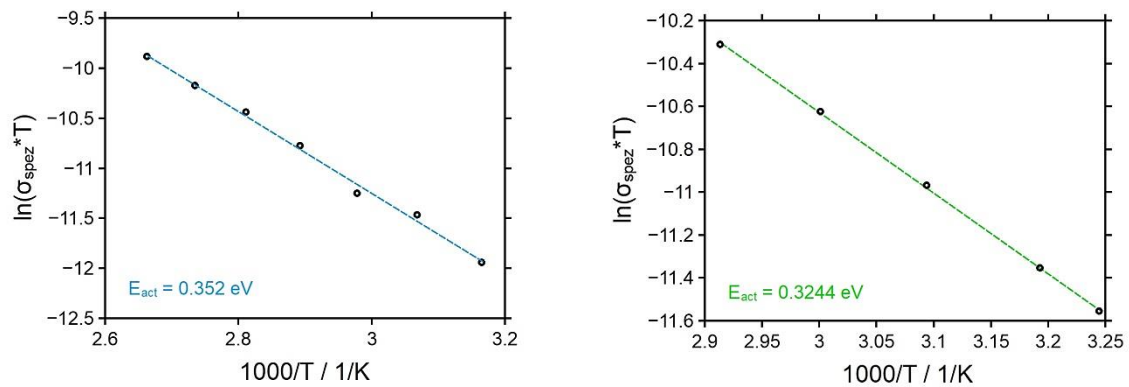


Abbildung 5-54: ARRHENIUS -Darstellung für die Zusammensetzungen $x = 40$. Links: Auswertung für die Spannungen $U_{\text{source}} = 0 \dots -60 \text{ V}$. Rechts: Auswertung für die Spannungen $U_{\text{source}} < -65 \text{ V}$.

Weitere Ansätze vermuten in diesen Beobachtungen eine Kopplung zwischen Ionen- und Elektronenbewegung in der Äußerung des Ionen-Polaronen-Effektes.^[21,22,163]

SAYER et al.^[165,172] präsentierten 1972 die Ergebnisse einer detaillierten Untersuchung halbleitender Phosphatgläser mit Nebengruppenoxiden. Sie stellten fest, dass die Transportvorgänge am besten mit einem Polaronenmodell beschrieben werden konnten und dass die Aktivierungsenergie von der Leitfähigkeitsart und Glaszusammensetzung beeinflusst wird. Für die untersuchten Vanadatgläser wurde festgestellt, dass die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zusammensetzung nur beschrieben werden konnten, wenn eine Polaronen-Wechselwirkung berücksichtigt wurde.^[165,172] Zu einem ähnlichen Schluss kamen 1996 BAZAN et al bei ihrer Untersuchung von Lithium-Wolfram-Phosphatgläsern.^[163]

Um dieser Frage etwas weiter auf den Grund zu gehen, wurde das $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ -Glas mit unterschiedlich dicken Elektroden auf dessen Leitfähigkeit untersucht. Die Idee hierbei war, dass eine massive Elektrode idealerweise ionenblockierend und elektronendurchlässig sein sollte.

Wären die beiden Aktivierungsenergien also verschiedenen Ladungsträgertransportvorgängen zuzuordnen, müssten die J-U-Kurven des Glases mit der massiven Elektrode einen geringeren Stromdurchfluss zeigen als die des Glases mit der dünneren Elektrode.

In Abbildung 5-55 sind die entsprechenden J-U-Daten für eine aufgesputterte 100 nm dicke Platin-Elektrode (offene Symbole) und eine zwei Millimeter dicke aufgeklebte Kupfer-Elektrode (geschlossene Symbole) abgebildet.

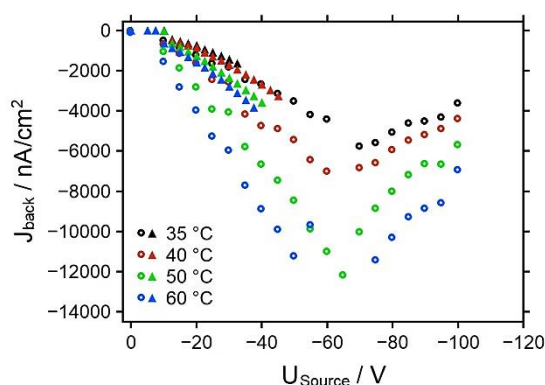


Abbildung 5-55: J-U-Daten für die Zusammensetzung $x = 40$ für eine 100 nm dicke aufgesputterte Platin-Elektrode (offene Symbole) und eine massive aufgeklebte Kupferelektrode (geschlossene Symbole).

Die Daten der Probe mit gesputterter Rückseite und der Probe mit geklebter Rückseite unterscheiden sich um einen Faktor, der in etwa zwei beträgt. Dieser Faktor selbst unterliegt einer Schwankung mit der Temperatur (1.4 bei 35 °C und 2.4 bei 60 °C). Es ist ein deutlicher betragsmäßiger Rückgang der Stromdichte für die massive Elektrode erkennbar.

Dies bestärkt die Annahme, dass die beiden Aktivierungsenergien zu zwei verschiedenen Ladungsträgertransportprozessen gehören.

Weiterhin verdeutlicht dies, dass die gezielte Verwendung von massiven beziehungsweise nicht-massiven Elektroden zu einer Unterscheidung zwischen elektronischer und ionischer Leitfähigkeit beitragen kann.

Diese Beobachtungen zum Auftreten gemischter ionischer und elektronischer Leitfähigkeit sind nicht neu. Bereits der Vater der Festkörperelektrolytchemie Carl TUBANDT stellte in den Jahren 1920 bis 1935 fest, dass feste Elektrolyte je nach ihrer Zusammensetzung Kationen- oder Anionenleitung aufweisen.^[381–385] Weiterhin verdeutlichte er, dass die Art der Leitung von der Ladung, dem Mengen- und Größenverhältnis sowie den Polarisationsseigenschaften der beteiligten Bausteine abhängt. Damit bestätigt er die Arbeiten von HITTORF.^[386–388] Für die Leitfähigkeit von Bleiodid konnte TUBANDT so und mit Hilfe der von ihm entwickelten zerstörungsfreien Wägemethode^[384] 1931 die vermutete Bipolarität nachweisen.^[389]

Auch WAGNER et al. kamen 1938 zu dem Schluss, dass die Bewegung von Ionen und Elektronen in ionischen Festkörpern möglich sein muss. Als Bedingung nennen sie unter anderem Abweichungen von der strikten periodischen Ordnung eines idealen Kristalls.^[390]

Auf die Methode von TUBANDT zurückgreifend untersuchten HEBB et al.^[391] 1952 die gemischte ionische und elektronische Leitfähigkeit von Silbersulfid. In der Diskussion der Ergebnisse betont er immer wieder die Bedeutung und Wichtigkeit der Wahl der korrekten experimentellen Bedingungen, da sie maßgeblich das Verhältnis von ionischer zu elektronischer Leitung in der Probe beeinflussen können.^[391]

Konkret beschreibt er die Unterdrückung der elektronischen Leitfähigkeit, wenn seine Probe auf einer Seite mit einer Silberanode und auf der anderen Seite mit einer mit Silberiodid beschichteten Silberkathode in Kontakt steht. Die auf diese Art und Weise bestehenden chemischen Potentiale und Konzentrationsgradienten bewirken, dass ausschließlich ionischer Transport möglich ist.

Auf eine analoge Art ist es möglich, die ionische Leitung zu unterdrücken und nur den elektronischen Anteil der Leitfähigkeit zu messen. Dafür wird die Probe zwischen zwei Elektroden aus Platin oder Graphit (von HEBB als inert angenommen) platziert. Die durch das Anlegen einer Spannung an die Elektroden erzeugte Polarisierung der Probe bevorzugt den elektronischen Teil der Leitfähigkeit und unterdrückt so den ionischen Teil.^[391]

1996 schlugen RIESS^[392] et al. eine leicht veränderte Variante der HEBB-WAGNER-Methode zur getrennten Messung von elektronischer und ionischer Leitfähigkeit vor. Dabei verzichteten sie auf die Verwendung einer blockierenden Elektrode und entfernen stattdessen die Triebkraft für den Transport einer Spezies. Dies erfolgt über Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der beiden verwendeten Elektroden.

In ihren Ausführungen verdeutlichen sie nicht nur die vereinfachenden Annahmen, die der HEBB-WAGNER-Methode zugrunde liegen, sie gehen auch darauf ein, dass die blockierende Eigenschaft einer Elektrode oder eines Festkörperelektrolyts keine absolute Eigenschaft ist, sondern vom Verhältnis der Widerstände der beteiligten Materialien abhängt.

Auf diese Art und Weise kann ein gemischt leitendes Material die Elektrode blockieren, die Elektrode kann aber auch die Vorgänge im Festkörperelektrolyten teilweise oder vollständig behindern, je nach Verhältnis der entsprechenden Widerstände.^[392]

Die ARRHENIUS-Auswertung des Glases mit der Zusammensetzung $x = 55$ mol-% liefert erneut ein ungewöhnliches Ergebnis.

Wie in Abbildung 5-56 dargestellt, besteht zwar im Bereich der Temperaturen $T = 100, \dots, 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln(\sigma T)$ und $1000/T$, allerdings ist die Steigung derart, dass eine negative Aktivierungsenergie $E_{\text{act}} = -0.77 \text{ eV}$ erhalten wird. Bei der Betrachtung der J-U-Daten war dieses Ergebnis zu erwarten, denn die lineare Änderung des Rückseitenstroms mit der Spannung weist eine inverse Temperaturabhängigkeit auf.

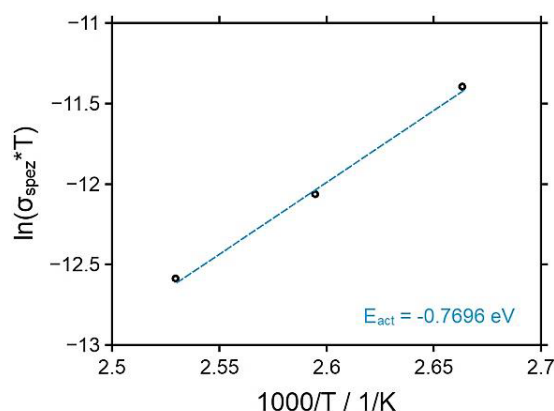


Abbildung 5-56: ARRHENIUS-Darstellung für die Zusammensetzungen $x = 55 \text{ mol-}\%$.

Um dieses Ergebnis erklären zu können, ist es notwendig, Bilder von der Probenoberfläche nach der Messung zu zeigen. In Abbildung 5-57 sind die Vorder- und Rückseite der Metallmaske gezeigt, die auf der Probe während der Messung auflag. Durch die Öffnung der Maske ist ein weißliches kristallines Gebilde gewachsen, das relativ hart und spröde erscheint, aber mit Wasser gut abzulösen ist. XRD- und NMR-Analyse⁵ weisen eindeutig darauf hin, dass es sich bei dieser Substanz um Lithiumphosphat handeln muss.



Abbildung 5-57: Fotografien der Maske nach Ausbau des Probenhalters für die Aufnahme von J-U-Daten an der Probe $\text{Li}_{55}\text{V}_{45}\text{P}_{45}$.

Ein Blick auf die Oberfläche der Probe verrät, dass Kristallisation stattgefunden haben muss. Wie Abbildung 5-58 zeigt, ist die komplette Oberfläche mit weißen kleinen Kristallen übersät. Im Bereich der Öffnung der Maske scheint das Glasmaterial silbrig metallisch zu sein, was auf eine Reduktion von Li^+ mit e^- zu Li^0 hindeutet.

⁵ Vielen Dank an dieser Stelle an Marius Hoffmann, für die Durchführung der Analytik.

Ergebnisse und Diskussion

Bei einer Kristallisation wird Gitterenergie frei, die die negative Aktivierungsenergie erklären könnte.^[369]

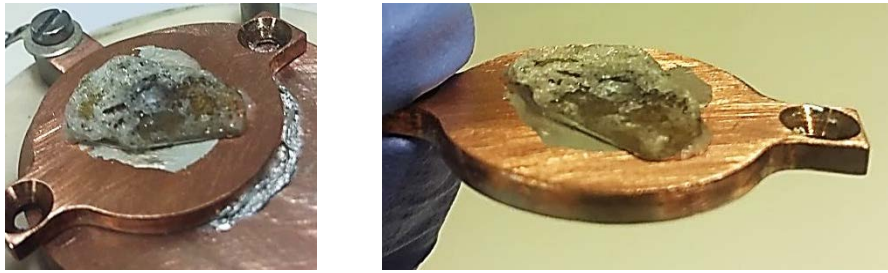


Abbildung 5-58: Fotografien der Probe und Probenoberfläche von $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$ nach der Aufnahme der J-U-Daten.

YUKIMITU et al. kamen 2002 durch ihre Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von $\text{Li}_{50}\text{P}_{50}$ Gläsern zu dem Schluss, dass das Glas in zwei Phasen, $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ und LiPO_3 kristallisiert. Die entsprechenden Aktivierungsenergien für die Kristallisation betragen rund 77 eV und ca. 269 eV.^[173]

Demnach scheint es wahrscheinlich, dass in dem in dieser Arbeit untersuchten $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$ Glas $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ vorliegt.

RIESS et al. beschreiben das Auftreten von Zersetzungsreaktionen im Bereich der Elektrode und geben an, dass in den von ihnen untersuchten gemischt ionisch und elektronische leitenden Materialien bei Zersetzung kein Gleichgewichtszustand des Probenstroms erreicht werden konnte. Ist die Zersetzungsrate hoch genug, überwiegt die ionische Leitfähigkeit und der überwiegende Teil des Stromes ist ionischer Art. Ist die Überspannung nicht vernachlässigbar, kann dies, ihren Ausführungen nach, zu exponentiell verlaufenden Strom-Spannungs-Kurven führen.^[392]

MONEY et al. stellten 2007 die Untersuchung von kristallinem, glasartigem und glaskeramischen Lithiummetaphosphat vor. Für die Leitfähigkeit des glasartigen LiPO_3 ($\text{Li}_{50}\text{P}_{50}$) geben sie einen Wert von $\sigma = 4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei 280 °C an.

Diese hohe Leitfähigkeit erklären sie damit, dass eine Ordnung Atome auf der langen Abstandsskala (englisch: *long range order*) fehlt und, dass daher eine offene Struktur für die Ionenbewegung zur Verfügung steht. Als Aktivierungsenergie geben sie $E_{\text{Akt}} = 0.76 \text{ eV}$ an. Weiterhin gehen sie davon aus, dass in dem Glas eher kurze PO_4 -Ketten vorliegen, die Depolymerisation des Netzwerks also recht stark ist.^[177,178]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Gläser des Systems $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$ mittels Elektronenbestrahlungsexperimenten untersucht werden können.

Auf der Basis dieser Untersuchungen erscheint es als wahrscheinlich, dass der Übergang von überwiegend elektronischer zu gemischter zu überwiegend ionischer Leitfähigkeit im Bereich von 20 mol-% zu 25 mol-% zu 30 mol-% liegt.

Dies wird durch die in Abbildung 5-59 dargestellten Übersichtsdiagramme der maximalen Rückseitenstromdichte, sowie der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung unterstützt.

Die maximalen Rückseitenstromdichten liegen für die beiden Randzusammensetzungen $x = 0$ mol-% und 55 mol-% ähnlich hoch. Sie stellen nach dem Wert für $x = 25$ mol-% die betragsmäßig kleinsten $J_{\text{back,max}}$ -Werte dar.

Der betragsmäßig größte Wert wird für $x = 20$ mol-% erreicht, gefolgt von den Werten für $x = 15$ mol-% und $x = 35$ mol-%.

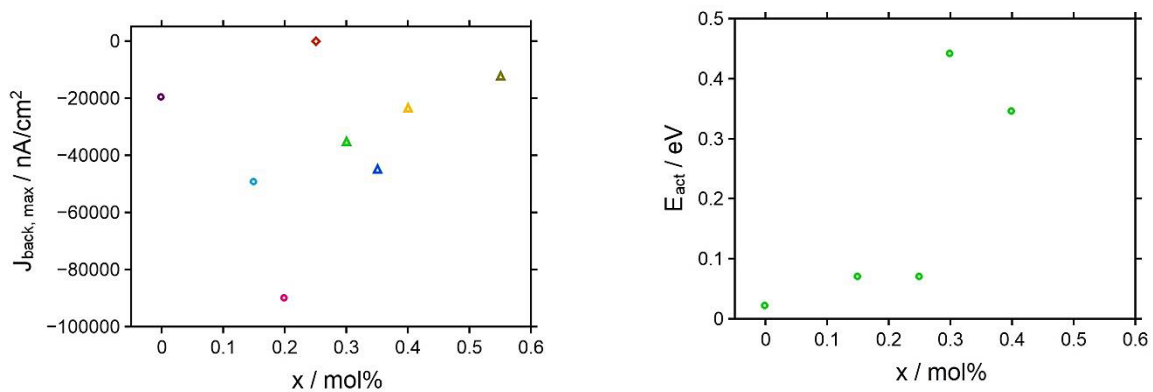


Abbildung 5-59: $J_{\text{back,max}}$ - x -Auftragung (links) und E_{act} - x -Auftragung (rechts) für das Glassystem der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$.

Hier wird deutlich, dass die elektronische Leitfähigkeit, die in den Gläsern bis $x = 25$ mol-% dominiert, einen stärkeren Einfluss auf die Gesamtleitfähigkeit ausübt, als die ionische Leitfähigkeit, die ab $x = 30$ mol-% eine immer größere Rolle spielt.

In den Mischgläsern scheint der Ionentransport erst ab einer gewissen Schwellspannung U_0 einzusetzen. Dabei gilt: Je mehr Li^+ im Glas zur Verfügung stehen, je weniger Vanadiumzentren also vorliegen, umso kleiner muss der Betrag von U_0 sein.

Langzeitbestrahlungen am System $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$

Zur Vervollständigung der Daten wurden im Anschluss an die Leitfähigkeitsmessungen auch Langzeitbestrahlungen der Gläser vorgenommen. Diese wurden wie in 3.6 beschrieben präpariert und im Anschluss mittels ToF-SIMS an ihren Vorder- und Rückseiten analysiert. Die entsprechenden experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 5-16 zusammengefasst.

Tabelle 5-16: Experimentelle Parameter für die Langzeitbestrahlungen an Proben des Glassystems $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$.

Glas	$U_{\text{source}} / \text{V}$	$T / ^\circ\text{C}$	t / h	$d_{\text{Probe}} / \mu\text{m}$	Rückseite	Datum
$\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$	-40	90	60	836	100 nm Pt	03-2018
$\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$	-120	160	60	839	100 nm Pt	05-2017
$\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$	-120	160	60	685	100 nm Pt	06-2017
$\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$	-25	160	60	1333	100 nm Pt	08-2018
$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$	-40	120	120	958	100 nm Pt	03-2017
$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$	-40	90	60	1063	100 nm Pt	03-2018
$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$	-120	160	60	563	100 nm Pt	05-2017
$\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$	-40	160	60	994	100 nm Pt	08-2018
$\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$	-40	160	60	426	100 nm Pt	09-2018
$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$	-40	80	240	1738	100 nm Pt	11-2016
$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$	-40	90	60	1438	100 nm Pt	03-2018
$\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$	-120	160	60	642	100 nm Pt	05-2017

Im folgenden Abschnitt werden die resultierenden Konzentrations-Tiefenprofile diskutiert.

Li₀V₅₅P₄₅

Für das Glas dieser Zusammensetzung werden zwei verschiedene Datensätze vorgestellt, deren Messparameter in Tabelle 5-16 zusammen gefasst sind. Zunächst wird die Messung von 05-2017 vorgestellt. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der erneuten Profilierung dieser Probe in 2018 dargestellt. Im Anschluss wird die Messung von 03-2018 diskutiert.

In Abbildung 5-60 sind die Rohdaten für ein Vorder- und Rückseitenprofil der Messung von 05-2017 dargestellt. Interessanterweise weisen beide Profile einen steilen Glasanstieg aller relevanten Signale ab etwa 50 nm Tiefe auf. In dem Bereich von 0 bis 50 nm ist kein Signal detektierbar, obwohl im SIMS ein Sputterionenstrom beobachtet wurde. Auf der Vorderseite scheint vor dem Glasbeginn kein anderes Signal signifikant nachweisbar zu sein. Sauerstoff ist zwar mit etwa 5 cts detektiert worden, allerdings ist diese Intensität nicht aussagekräftig.

An der Rückseite kann zwischen 0 und etwa 25 nm ein leichter Abfall der Signale für V⁺, VO⁺ und PO₂⁺ beobachtet werden. Diese Signale durchlaufen ein etwa 10 nm breites Minimum, bevor sie dann mit etwa der gleichen Steigung auf das Bulkniveau⁶ ansteigen. Das Platinsignal zeigt eine sehr niedrige Intensität, so dass es schwer ist, auszumachen, in welchem Bereich sich die aufgesputterte Elektrode befindet.

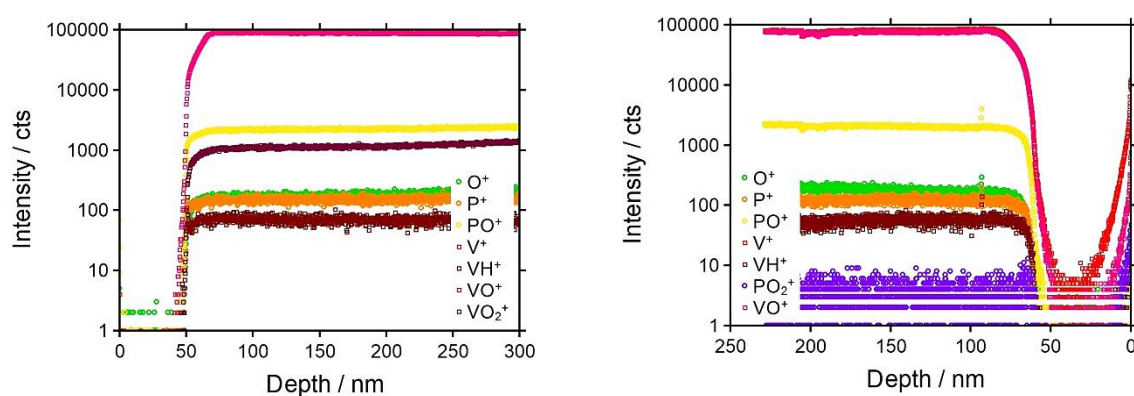


Abbildung 5-60: Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofils der Probe Li₀V₅₅P₄₅ von 05-2017.

⁶ Bulkniveau beschreibt dabei die Konzentration ab der das entsprechende Signal bei einer ToF-SIMS-Messung konstant bleibt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der Intensitäten einiger Signale in einer zweidimensionalen Auftragung, wie in Abbildung 5-61 für das Rückseitenprofil dargestellt, könnte erste Hinweise für eine Erklärung der hier zugrunde liegenden Prozesse liefern. In den Signalen von O^+ , PO^+ und V^+ sind schmetterlingsförmige Bereiche erhöhter Intensität zu erkennen.

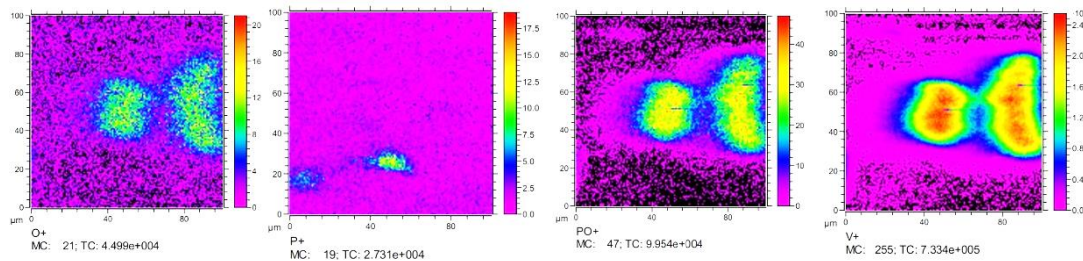


Abbildung 5-61: 2D-Intensitätsdarstellungen von O^+ , P^+ , PO^+ und V^+ der Rückseite des Profils der Probe $Li_0V_{55}P_{45}$ von 05-2017.

Diese setzen sich, wie in den Darstellungen der 3D-Intensitätsverteilung dieser Signale in Abbildung 0-37 in Anhang C zu erkennen ist, aus einer V^+ angereicherten Zone direkt an der Oberfläche und zwei säulenartigen Gebilden aus O^+ und PO^+ zusammen.

An der Vorderseite sind dagegen keine ungewöhnlichen Intensitätsverteilungen zu beobachten.

Die Strom-Zeit-Daten in Abbildung 0-38, Anhang C, zeigen deutlich, dass über den gesamten Zeitraum der Messung keine Zu- oder Abnahme des Stroms zu verzeichnen ist. Zusammen mit den betragsmäßig recht hohen Werten für I_{back} wird dies als Indiz für Elektronenleitung gewertet.

Um weitere Informationen über diese ungewöhnliche Art des Profils zu erhalten, wurde die Probe nach etwa einem Jahr erneut mit Hilfe von ToF-SIMS untersucht.⁷ Abbildung 5-62 enthält das 2018 neu aufgenommene Profil der Probe von 05-2017.

Hier ist eine deutliche Veränderung im Vergleich zur Aufnahme von 2017 zu erkennen. Allerdings hat sich das Profil nicht, wie es an anderer Stelle schon beobachtet wurde^[272] entspannt, so dass die Signalintensitäten nun überall ähnlich hoch sind.

⁷ Die Probe wurde über die Zeit zwischen den Messungen in einem Probendöschen aus Plastik in einem Exsikkator aufbewahrt.

Stattdessen hat sich der Bereich, in dem kein Signal mit signifikanter Intensität nachgewiesen werden kann, in Richtung des Glasbulks verschoben. Die Glaskante liegt nun nicht mehr bei 50 nm, sondern bei etwa 250 nm. Die Tiefe des Bereichs geringer Intensitäten hat sich verdoppelt, von vorher 50 nm auf nunmehr 100 nm.

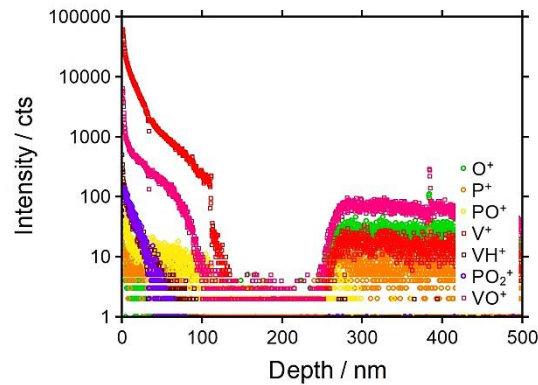


Abbildung 5-62: Rohdaten des Vorderseitenprofils der Probe $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ von 05-2017 neu aufgenommen 2018.

In den etwa 110 nm vor diesem Bereich ist der stufenweise Abfall der Signale von V^+ , VO^+ und PO^+ zu beobachten. PO_2^+ fällt über einen Bereich von etwa 80 nm auch ab, allerdings linear, ohne Abstufungen. Auch in diesem Profil ist wieder eine geringe Intensität an Sauerstoff vor der Probe nachweisbar.

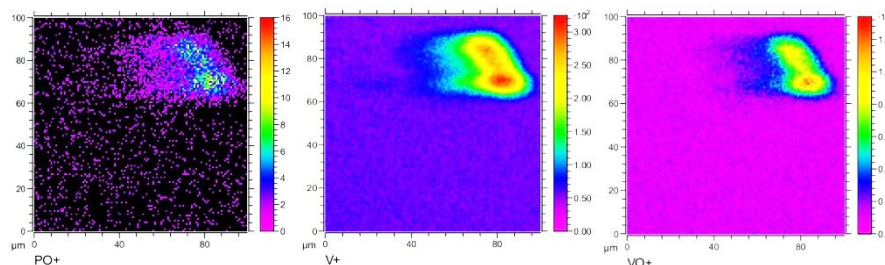


Abbildung 5-63: 2D-Intensitätsdarstellungen von PO^+ , V^+ und VO^+ der Vorderseite des 2018 neu aufgenommenen Profils der Probe $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ von 05-2017.

Die 2D-Intensitätsdarstellungen von PO^+ , V^+ und VO^+ in Abbildung 5-63 zeigen, dass sich nun auch an der Vorderseite ein Bereich erhöhter Intensitäten ausgebildet hat. Den dreidimensionalen Intensitätsverteilungen in Abbildung 5-64 zufolge, beginnen sich in diesem Stadium die säulenartigen Gebilde erst zu formen. Sauerstoff scheint bei diesem Prozess eine zentrale Rolle zu spielen.

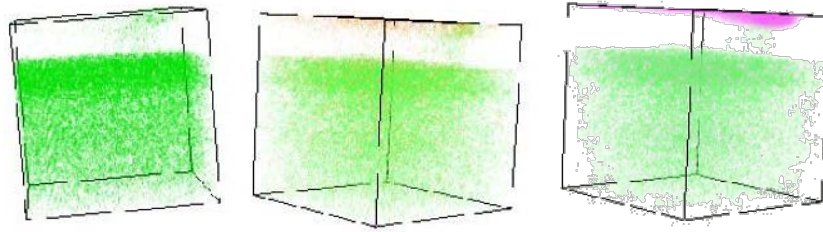


Abbildung 5-64: 3D-Intensitätsdarstellungen von O⁺(grün, links), P⁺ und O⁺(orange und grün, mittig), sowie O⁺ und VO⁺(grün und pink, rechts) der Vorderseite des 2018 neu aufgenommenen Profils der Probe Li₀V₅₅P₄₅ von 05-2017.

Da die einzigen vorhandenen mobilen Ladungsträger in diesem Glas Elektronen sind, liegt die Vermutung nahe, dass sich in den ersten 50 nm der Probe ein Elektret ausgebildet hat. Unter Elektreten werden nach HEAVISIDE Dielektrika mit permanenter elektrischer Polarisation verstanden. Allerdings verlieren Elektrete üblicherweise ihre Wirkung nach kurzer Zeit wieder.^[393]

Dass sich in diesem Fall der Bereich über den das Elektret besteht noch vergrößert hat könnte damit folgendermaßen in Übereinstimmung gebracht werden: Da in dem Zeitraum von einem Jahr keine Elektronen mehr in das Glas eingetragen wurden, sollte die Elektronendichte weitestgehend unverändert sein. Vergrößert sich nun das Volumen, über das das Elektret besteht, folgt daraus, dass sich die Polarisation verteilt und somit die Konzentration im Elektret abnimmt.

Um für einen Vergleich mit anderen Langzeitmessungen an diesem Glassystem vergleichbare Parameter zu haben, wurde 2018 eine neue Langzeitbestrahlung an einem neuen Glas durchgeführt. Abbildung 5-65 stellt die Rohdaten des Profils für die Vorder- und Rückseite der Messung von 03-2018 dar.

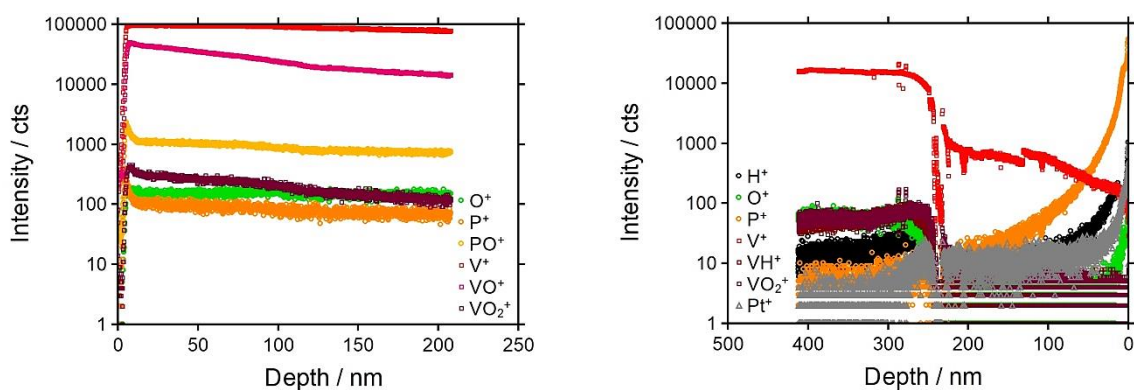


Abbildung 5-65: Rohdaten des Vorder-(links) und Rückseitenprofils (rechts) der Probe Li₀V₅₅P₄₅ von 03-2018.

Das Vorderseitenprofil weist einen steilen Anstieg der Bulk-Signale ab 2.5 nm auf. Alle relevanten Signale durchlaufen ein signifikantes Maximum bei etwa 5 nm und fallen dann bis etwa 125 nm steil und anschließend etwas flacher auf das Bulkniveau ab.

An der Rückseite bietet sich ein völlig anderes Bild: P^+ , H^{+8} und O^+ fallen über einen Bereich von etwa 200 nm exponentiell ab, während V^+ über diesen Bereich in zwei Stufen ansteigt. Der Beginn des Glases bei ca. 230 nm ist durch einen steilen Anstieg aller Signale, sowie einen charakteristischen Peak im Pt^+ -Signal eindeutig definiert.

An dieser Stelle ist es interessant, sich die Profile der verschiedenen PO_x - und VO_x -Spezies ($x = 0, \dots, 4$) genauer anzuschauen. Diese sind in Abbildung 5-66 für das Rückseitenprofil dargestellt.

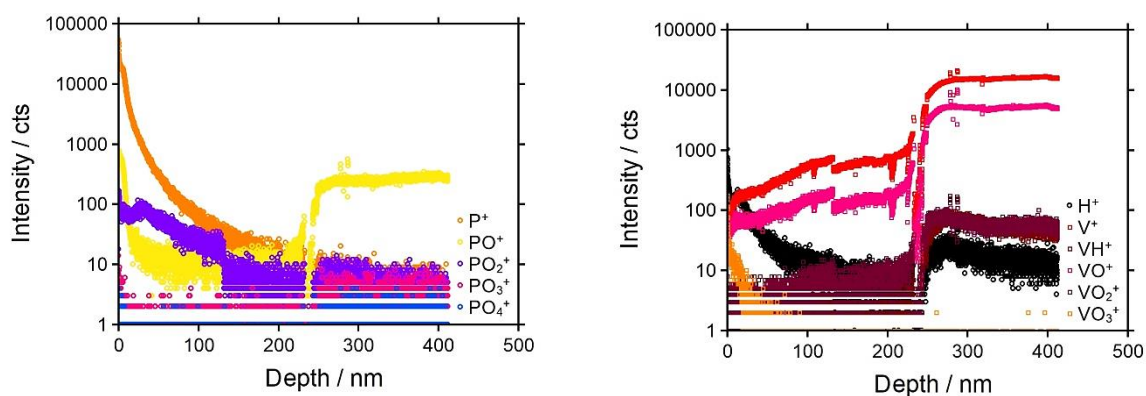


Abbildung 5-66: Rohdaten der PO_x - (links) und VO_x -Signale (rechts) des Rückseitenprofils der Probe $Li_0V_{55}P_{45}$ von 03-2018.

Auffällig ist, dass sich das PO^+ -Signal wie die Signale von V^+ , VO^+ , H^+ und VH^+ verhält und dass VO_3^+ ein Verhalten wie P^+ und PO_2^+ aufweist. Der Verlauf von PO^+ und H^+ nimmt eine Mischgestalt aus P^+ und V^+ an.

Aus der Anreicherung von P^+ , VO_3^+ , PO^+ und PO_2^+ an der Rückseite, sowie der deutlichen Abnahme aller PO_x -Signale außer PO^+ im Bulkbereich wird deutlich, dass hier eine Segregation stattgefunden haben muss. Unterstützt wird dies durch die in Abbildung 5-67 dargestellten Fotografien der Probenrückseite, die nach der Langzeitbestrahlung aufgenommen wurden.

⁸ Da der Tiegel zur Herstellung der Gläser vor Beginn der Synthese in konzentrierter HCl ausgekocht wird, besteht eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass Protonen vom Tiegel in das Glas übergehen. Es wurde allerdings für keines der Gläser ein signifikanter Hinweis auf Protonenleitung gefunden.

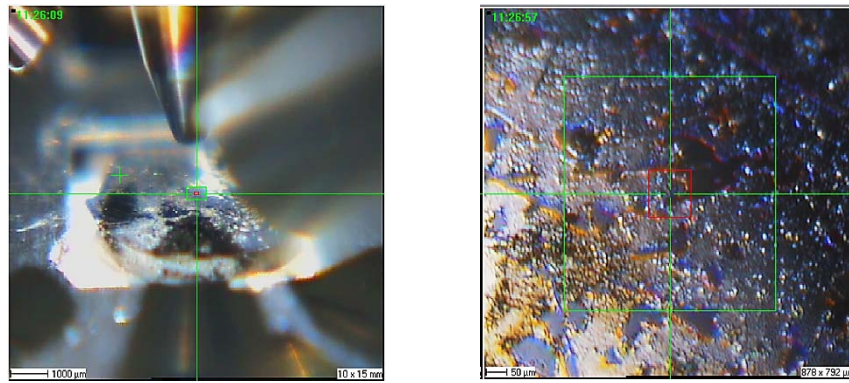


Abbildung 5-67: Fotos der Rückseite der Probe $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

Weiterhin zeigen die 2D- und 3D-Intensitätsverteilungen in Abbildung 5-68 eine deutliche Separation der beiden Hauptbestandteile P^+ und V^+ voneinander, sowie die Ausbildung von P^+ -Inseln in einem V^+ -armen Bereich.

Die in Abbildung 5-69 dargestellte Strom-Zeit -Kurve des Langzeit-Experimentes zeigt in den ersten vier Stunden der Messung eine Zunahme des Stromes um 5%. Von diesem Punkt an nimmt der Strom kontinuierlich ab, bis er nach etwa 30 Stunden konstant wird. Die Gesamtabnahme des Stroms über den Verlauf der Messung beträgt 6%.

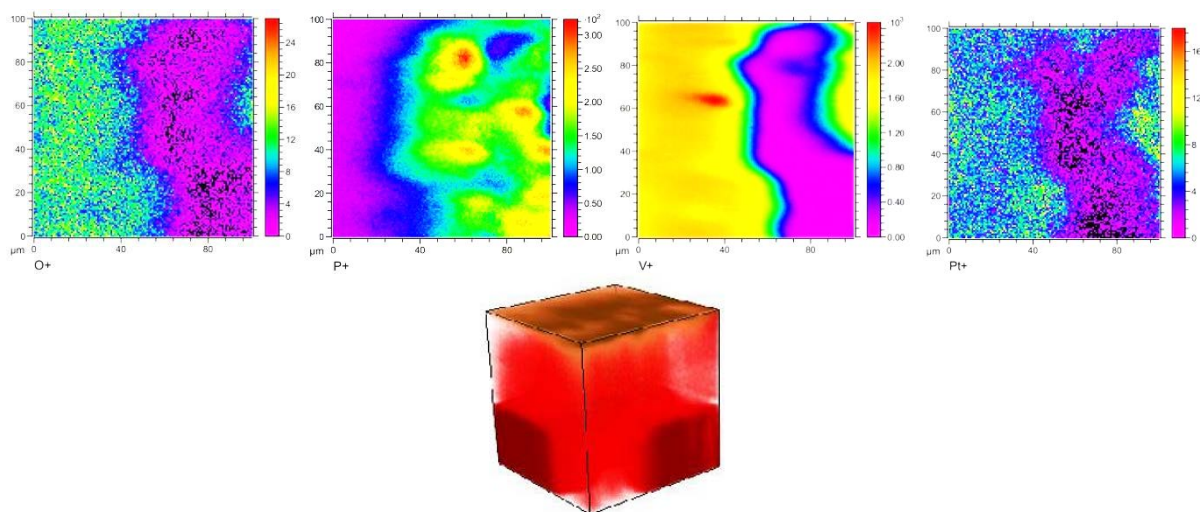


Abbildung 5-68: 2D-Intensitätsplots für O^+ , P^+ , V^+ und Pt^+ , sowie Überlagerungs-3D-Plot von P^+ (braun-orange) und V^+ (rot) des Rückseitenprofils der Probe $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

Im Vergleich mit dem Rückseitenprofil der 05-2017 durchgeführten Messung deutet sich in dem Profil von 03-2018 die Ausbildung einer Zone mit niedriger Intensität an. Diese könnte zwischen 100 und 220 nm entstehen, dem Bereich zwischen der Anreicherung von P^+ an der Rückseite und dem Bulk. Auch der leichte Versatz des Glasbeginns auf der Vorderseite des Profils passt dazu.

Da die experimentellen Bedingungen 2018 im Vergleich zu 2017 sehr mild waren ($U_{2018} = 1/3 U_{2017}$ und $T_{2018} \approx 1/2 T_{2017}$) leuchtet es ein, dass in derselben Zeit, die Prozesse nicht gleich schnell ablaufen.

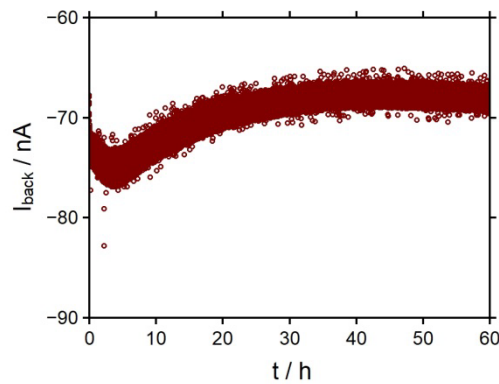


Abbildung 5-69: I-t-Verlauf für die Langzeitbestrahlung an der Probe $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

Um die Reproduzierbarkeit der Ausbildung einer Zone geringer Intensität nachweisen zu können, wurden zwei Langzeitbestrahlungsexperimente an Si-Wafern der Firma Plano durchgeführt. Die Wafer wurden gewählt, da sie als halbleitendes Material die Eigenschaften aufweisen, die bei dem Glas der Zusammensetzung $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ vermutet werden.

Die experimentellen Parameter waren dabei:

I: $U_{\text{source}} = -75 \text{ V}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ h}$

II: $U_{\text{source}} = -25 \text{ V}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ h}$

Die entsprechenden Strom-Zeit-Kurven befinden sich in Anhang C in Abbildung 0-39. Sie zeigen die gleichen Trends, wie die Strom-Zeit-Kurven der beiden zuvor vorgestellten Messungen. Abbildung 5-70 zeigt die Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofils für die Messung an Si-Wafer I.

Das Rückseiten-Profil ist recht unspektakulär, da es keinerlei Veränderungen des Materials aufweist, aber das Profil der Vorderseite zeigt deutlich die Ausbildung einer etwa 30 nm tiefen Schicht vor dem Materialbeginn. In dieser Schicht kann lediglich das Signal für O^+ in geringer Intensität nachgewiesen werden. Dies ist analog zu dem zuvor beschriebenen Fall des Vanadiumglases.

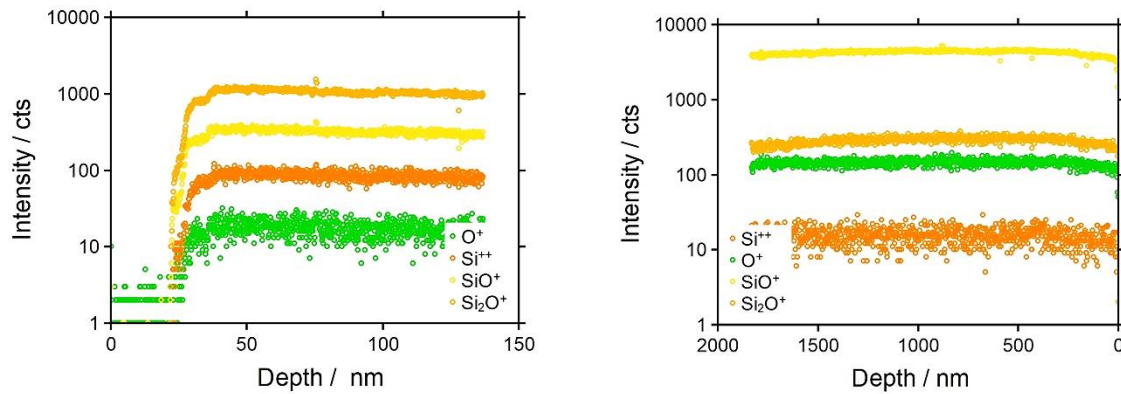


Abbildung 5-70: Rohdaten des Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) für die Probe Si-Wafer I.

Das Profil des Si-Wafers, der bei geringerer Quellspannung bestrahlt wurde, ist in Abbildung 5-71 gezeigt. Hier ist ein Versatz der Bulksignale um etwa 12 nm zu erkennen. Dies war auch beim Wiederholungsexperiment $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ von 03-2018 der Fall. Es ist also anzunehmen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen angelegter Quellspannung und Tiefe des veränderten Bereiches besteht.

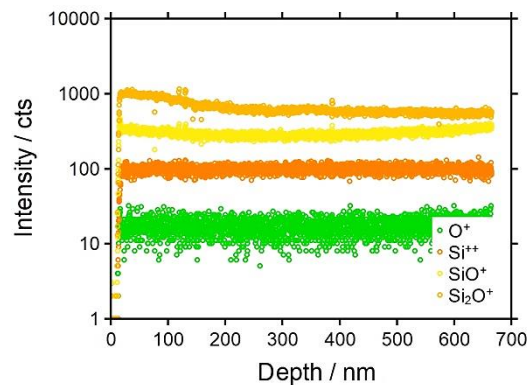


Abbildung 5-71: Rohdaten des Vorderseitenprofils für die Messung an Si-Wafer II.

Die Messungen an den Si-Wafern bestätigen die Annahme, dass sich $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ wie ein Halbleiter verhält. Weiterhin belegen sie, dass die Erzeugung einer intensitätsarmen Zone kein Einzelfall war, sondern verlässlich reproduzierbar auch in anderen Materialien auftritt. In beiden Materialien kann elektronische Leitfähigkeit als der vorherrschende Transportmechanismus angenommen werden. Diese Zusatzinformationen unterstützen die These, dass es sich bei der intensitätsarmen Zone um einen Elektreten handelt.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Tatsache, dass in einem ToF-SIMS-Profil Signale mit nur sehr geringen Intensitäten aufgenommen werden können, nicht zwangsläufig bedeuten muss, dass sich dort auch nichts nachweisen lässt. Um die oben aufgestellte These zu überprüfen, wäre es daher sinnvoll, weitere Untersuchungen durchzuführen, um zusätzliche Belege für oder Widersprüche gegen die These zu finden.

Li₁₅V₄₀P₄₅

Da die Leitfähigkeitsmessungen an diesem Glas sehr ähnlich denen an Li₀V₅₅P₄₅ verliefen und die experimentellen Bedingungen identisch sind, müssten sich die Konzentrations-Tiefenprofile ähnlich denen von Li₀V₅₅P₄₅ verhalten, mit dem Unterschied, dass nun ein kleiner Anteil Li⁺ die möglichen Transportprozesse um ionischen Transport erweitert.

Abbildung 5-72 zeigt ein Vorder- und Rückseitenprofil der Probe Li₁₅V₄₀P₄₅. Im Vergleich mit der Blindposition, die in Anhang C in Abbildung 0-40 dargestellt ist, wird die Veränderung des Profils durch die Bestrahlung besonders deutlich.

Das Vorderseitenprofil beginnt mit einem Abfall aller Elemente außer Li⁺ und P⁺ auf 0 cts über die ersten 50 nm. Nach 150 nm ist der charakteristische Anstieg auf Bulkniveau in diesen sechs Signalen zu erkennen.

Das P⁺-Signal fällt in drei Stufen über insgesamt 250 nm auf 0 cts ab: In den ersten 50 nm ist der Abfall sehr steil, zwischen 50 und ca. 170 nm durchläuft das Signal ein Plateau, um dann im Bulk des Glases 0 cts zu erreichen.

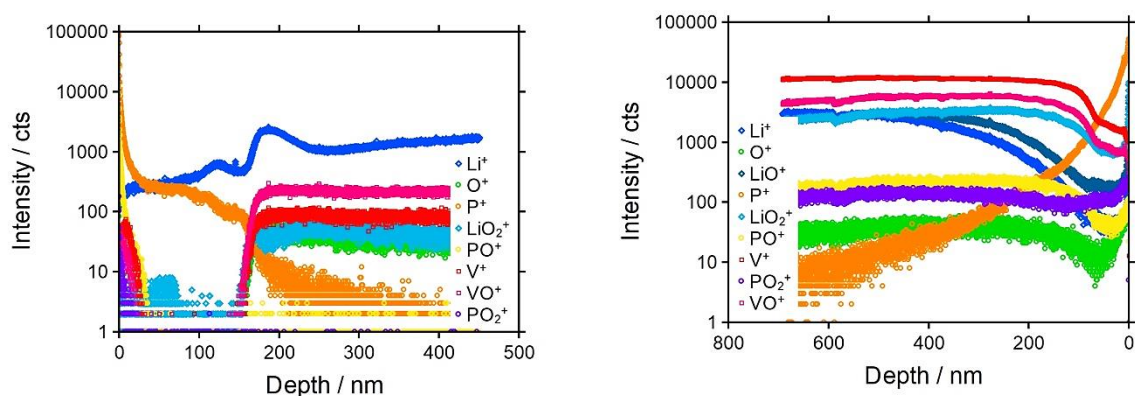


Abbildung 5-72: Rohdaten eines Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) der Probe Li₁₅V₄₀P₄₅.

Das Li⁺-Signal steigt über die gesamte Tiefe an. Dabei durchläuft es zwei Maxima, eins bei etwa 125 nm und eins bei 190 nm. Der Anstieg zum zweiten Maximum hat eine vergleichbare Steigung, wie die Signale von O⁺, LiO₂⁺, PO⁺, V⁺, VO⁺ und PO₂⁺.

Eine gesonderte Betrachtung der PO_x , VO_x und LiO_x -Signale liefert keine zusätzlichen Informationen.

Auch das Rückseitenprofil ist durch einen exponentiellen Abfall des P^+ -Signals über die gesamte Profiltiefe gekennzeichnet. Alle anderen Signale fallen zunächst in den ersten 50 nm exponentiell ab, durchlaufen ein Minimum bei etwa 50 nm und steigen dann auf Bulkniveau an. Dieses ist bei etwa 100 nm erreicht. Der Anstieg der Signale von LiO^+ und LiO_2^+ verläuft flacher als der der übrigen Signale. Diese beiden Spezies erreichen ihr Bulkniveau erst bei etwa 420 nm.

Die in den Abbildungen 5-73 und 5-74 dargestellten 2D- und 3D-Intensitätsverteilungen der Signale für das Vorder- und Rückseitenprofil geben deutliche Hinweise darauf, was bei der Bestrahlung mit Elektronen bei dieser Probe hervorgerufen hat.

Auf beiden Seiten des Glases sind deutliche Li^+ - und P^+ -Inseln erkennbar. Die dreidimensionale Verteilung lässt eine Segregation des Materials als wahrscheinlich erscheinen.

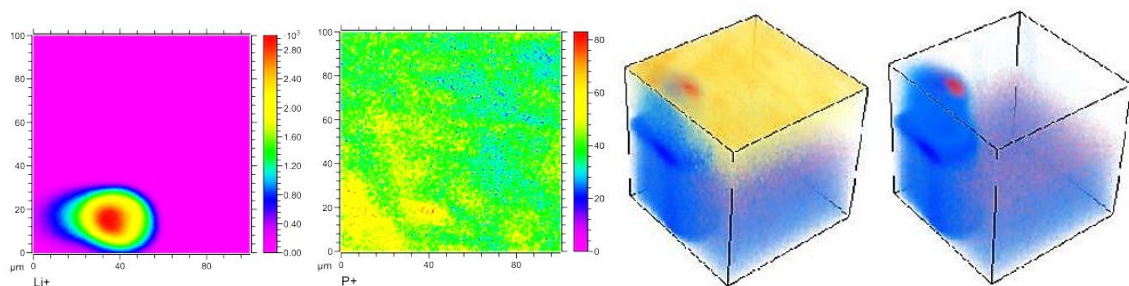


Abbildung 5-73: 2D-Intensitätsverteilungen für Li^+ , P^+ und PO^+ und 3D-Intensitätsverteilungen für Li^+ (blau), P^+ (orange) und V^+ (rot) für das Vorderseitenprofil der Probe $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$.

Die in Abbildung 0-41 in Anhang C dargestellte Fotografie der Oberfläche der Probenrückseite nach Beenden der Langzeitbestrahlung stellt zart verästelte silbrig glänzende Streifen und Strukturen dar. Zusammen mit den Intensitätsverteilungen unterstützt sie damit die Idee der Abscheidung von Lithium. Dabei ist nicht klar, ob es sich hier um kristallines Li_3PO_4 oder metallisches Li^0 handelt. Um dies herauszufinden, sind weitere Untersuchungen notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

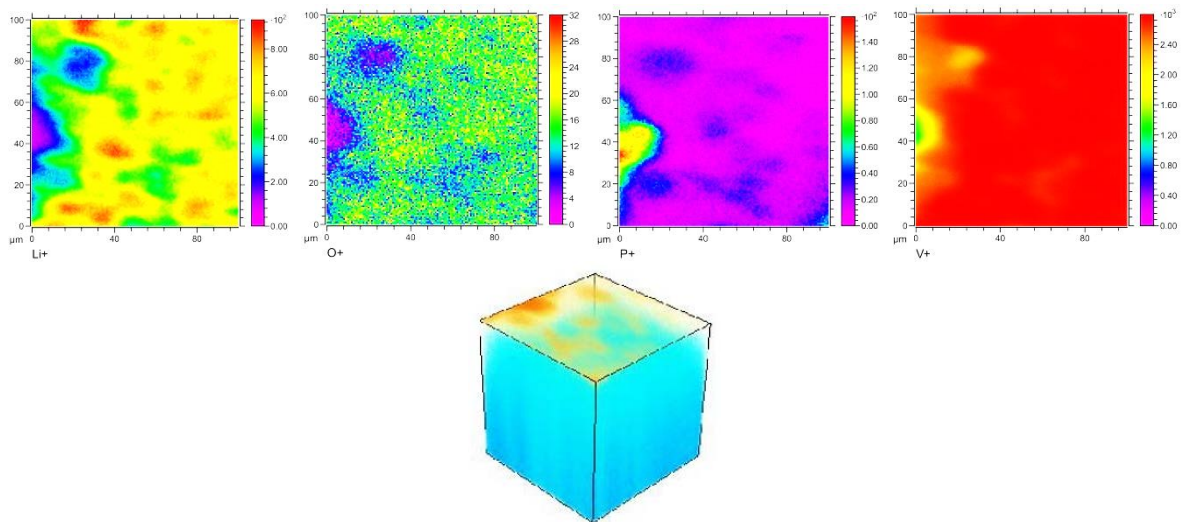


Abbildung 5-74: 2D-Intensitätsverteilungen für Li⁺, O⁺, P⁺ und V⁺ sowie 3D-Intensitätsverteilungen für Li⁺ (blau) und P⁺ (orange) für das Rückseitenprofil der Probe Li₁₅V₄₀P₄₅..

Die in Abbildung 0-42 in Anhang C dargestellte Strom-Zeit-Kurve der Langzeitbestrahlung dieses Glases zeigt einen konstanten Stromverlauf in den ersten 10 Stunden des Experiments, gefolgt von einer betragsmäßigen Zunahme des Stroms um 66 % über 40 Stunden. Die letzten 10 Stunden des Experimentes verläuft der Strom wieder konstant.

Dieser Verlauf lässt darauf schließen, dass nach zehn Stunden die Leitfähigkeit der Probe erhöht wird. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Der Li⁺-Transport, der vom Vorzeichen im Strom dem Elektronentransport entgegengesetzt ist, kommt nach zehn Stunden zum Erliegen, zum Beispiel weil der Großteil der mobilen Ionen auf der Vorder- und Rückseite abgeschieden wurde. Als Resultat bleibt uneingeschränkter Elektronentransport.
- Nach zehn Stunden ist eine kritische Ladungsmenge Q_{crit} durch das Glas bewegt worden, so dass der Widerstand der Probe signifikant absinkt. Dadurch wird ein erhöhter Stromfluss durch die Probe ermöglicht.

Beide Möglichkeiten lassen sich mit den beobachteten Tiefenprofilen in Übereinstimmung bringen, so dass an dieser Stelle nicht abschließend gesagt werden kann, was der Grund für den Verlauf der I-t-Kurve im Detail ist.

Mit Hilfe von JONSCHERS Ausführungen zur negativen Kapazität in Halbleitern, könnten die aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven in Überlagerungen von verschiedenen Strömen (Er unterscheidet drei verschiedene: Übergangs-, Anregungs- und Relaxationsströme, englisch: *transient, relaxation, impulse current*) zerlegt werden.^[394]

Da er postuliert, dass die Ausbildung einer negativen Kapazität auf der Injektion von Elektronen in den Halbleiter beruht, werden seine Überlegungen als für die hier beschriebenen Zusammenhänge passend angenommen. Auf diese Art und Weise könnten nicht nur für dieses Glas, sondern für alle Gläser dieses Glassystems die I-t-Kurven interpretiert und die zugrunde liegenden Mechanismen verstanden werden.

Li₂₀V₃₅P₄₅

Mit Li₂₀V₃₅P₄₅ wird das Glas mit den betragsmäßig größten gemessenen Rückseitenströmen im gesamten Glassystem untersucht. Da aber in den Leitfähigkeitsdaten schon eine Abweichung von dem Verhalten des Glases mit der Zusammensetzung $x = 0$ mol-% zu erkennen ist, ist zu erwarten, dass sich Li₂₀V₃₅P₄₅ durch die Langzeitbestrahlung anders verhält als Li₀V₅₅P₄₅. Abbildung 5-75 zeigt die Rohdaten der Konzentrations-Tiefenprofile einer Position an der Vorder- und Rückseite der Probe.

Die Signale des Vorderseitenprofils können anhand ihres Verlaufs in drei Gruppen eingeteilt werden: Signale, die in den ersten 10 nm steil auf Bulkniveau ansteigen und über die restliche Profiltiefe konstant verlaufen. Dazu zählen V⁺ und VO⁺. Die zweite Gruppe weist zwischen 10 und 15 nm einen markanten Peak auf und fällt im Anschluss exponentiell auf Bulkniveau ab, um dann über die restliche Profiltiefe konstant zu verlaufen. Zu dieser Gruppe können P⁺, PO⁺, VH⁺, O⁺ und PO₂⁺ gezählt werden. Die dritte Gruppe, die aus Li⁺ und LiO⁺ besteht, weist als Merkmal auf, dass die Signale ab etwa 40 nm über die gesamte Profiltiefe ansteigen. In den ersten 40 nm verhalten sich Li⁺ und LiO⁺ gegensätzlich: Li⁺ weist eine deutliche Anreicherung in den ersten 20 nm auf. In diesem Bereich durchläuft das Signal von LiO⁺ ein prägnantes Minimum.

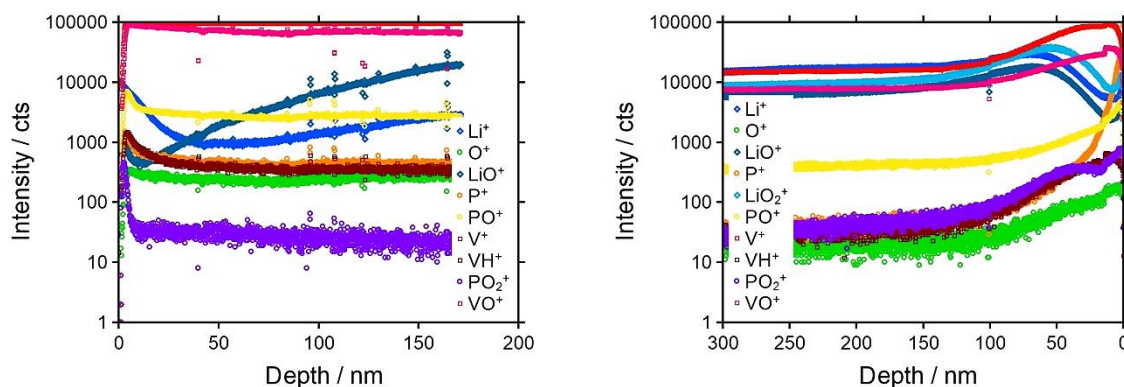


Abbildung 5-75: Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofils der Probe $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$.

Auch für das Rückseitenprofil kann die Einteilung der dargestellten Signale in drei Gruppen vorgenommen werden. Gruppe 1, die wieder aus V^+ und VO^+ besteht, weist eine Anreicherung in den ersten 50 nm des Profils auf, fällt über weitere 50 nm auf Bulk-niveau ab und verläuft über die restliche Profiltiefe konstant. Gruppe 2 erneut mit P^+ , PO^+ , PO_2^+ , O^+ und VH^+ fällt über etwa 100 nm exponentiell auf Bulk-niveau ab. Dabei zeigt das P^+ -Signal den steilsten Abfall. Die übrigen Signale dieser Gruppe durchlaufen eine kleine Stufe bei 20 nm und eine weitere bei 100 nm. Die LiO_x -Signale, die wieder Gruppe 3 bilden, sind in den ersten 25 nm des Profils verdrängt, klettern über weitere 25 nm in ein Maximum und fallen im Anschluss über etwa 50 nm auf Bulk-niveau ab.

Die im Anhang C in Abbildung 0-43 dargestellten Detailaufnahmen der PO_x - und VO_x -Spezies zeigen, dass die Signale von VO_3^+ und VO_4^+ in ihrem Verhalten Gruppe 2 zugeordnet werden können. Die Signale von PO_4^+ und Pt^+ hingegen stimmen im Verlauf mit denen aus Gruppe 3 überein.

Die ebenfalls in Anhang C in Abbildung 0-44 dargestellten 3D-Intensitätsverteilungen der Signale von Li^+ , P^+ , PO_2^+ und V^+ weisen eine unregelmäßige Verteilung der Intensitäten auf der Oberfläche der Rückseite auf. In den Bereichen, in denen Li^+ intensiver (dunkelblau) vorliegt, befinden sich die Bereiche, in denen P^+ und V^+ weniger intensiv nachzuweisen sind (gelb und hellrot). Das PO_2^+ -Signal weist eine säulenartige Intensitätsverteilung in einer Ecke der Probe auf, die mit keinem anderen Signal korreliert.

Die Profile zeigen eine deutliche Abweichung der Signale von einem konzertierten Verlauf. Die systematisch erkennbare Unterteilung der Verläufe in drei verschiedene Gruppen deutet auf nebeneinander vorliegende Bewegungen im Glas hin.

Dabei ist es naheliegend, die Variationen in Gruppe 1 als Indikator für Elektronentransport zu wählen. Gruppe 3 stellt offensichtlich die Veränderungen des Glases, die durch Li^+ -Transport entstanden sind dar. Gruppe 2 gibt damit höchstwahrscheinlich die Reaktion der Glasmatrix auf die beiden Transportprozesse an.

Wie die Abbildungen 0-45 und 0-46 in Anhang C zeigen, ist die Probenoberfläche nach der Langzeitbestrahlung zwar verändert, aber nicht in dem Ausmaß, wie es für $\text{Li}_{10}\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ und $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ beobachtet werden konnte und auch der Rückseitenstrom gibt keine Hinweise auf außergewöhnliche Vorgänge an der Probe. Weiterhin steigt I_{back} zu Beginn des Experimentes betragsmäßig um 5 % an, verläuft aber den Rest der Messdauer näherungsweise konstant.

Damit wird festgehalten, dass die Probe der Zusammensetzung $x = 20$ mol-% ein deutlich anderes Langzeitverhalten aufweist, als die Proben bei $x = 0, 15$ mol-%. Es sind deutliche Hinweise für nebeneinander vorliegenden Elektronen- und Lithiumionentransport zu erkennen. Dabei fällt auf, dass Li^+ an der Vorderseite unter Verschiebung des V^+ -Signals angereichert ist und, dass dieses Verhalten an der Rückseite genau umgekehrt auftritt. Die Glasmatrix reagiert im Rückseitenprofil stärker auf die Veränderungen als an der Vorderseite. Dies lässt den Schluss zu, dass es an der Rückseite zu einer hohen Elektronenkonzentration kommt, die dazu führt, dass das Glas redoxchemisch angegriffen und teilweise zersetzt wird. Indikator für die Zersetzung ist die systematische Anreicherung aller PO_x -Spezies ($x = 0, \dots, 4$).

Dass dies eine legitime Orientierungshilfe ist, belegen unter anderem die Arbeiten von DABAS et al., die sich mit der Kristallisationskinetik eines $\text{Li}_{60}\text{P}_{40}$ -Glases im Vergleich mit Lithiumphosphatgläsern anderer Zusammensetzung beschäftigen.^[175] Dabei stellen sie unter anderem fest, dass eine Erhöhung des Li^+ -Anteils zu einer Erhöhung der Anzahl an NBO im Glas führt, die über FTIR-Spektroskopie identifizierbar sind.

DABAS et al. beschreiben dabei, dass mit zunehmender Anzahl an NBO die Anzahl an PO_2 -Gruppen abnimmt und dafür die Anzahl an PO_3 -Gruppen zunimmt. Weiterhin erhalten sie über Impedanzspektroskopie eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{act}} = 0.77$ eV für den Ionentransport.^[175]

Anhand der Überwachung der PO_x -Gruppen sollte es also auch mittels ToF-SIMS möglich sein, auf die Anzahl der NBO im Glas schließen zu können.

Li₂₅V₃₀P₄₅

Für das Glas der Zusammensetzung $x = 25$ mol-% werden im Folgenden drei verschiedene Messungen vorgestellt. Dies sind die Messungen mit den Daten 03-2017, 05-2017 und 03-2018. Die jeweiligen experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 5-16 zusammengefasst.

Die erhaltenen Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofil für die Probe von 03-2017 sind in Abbildung 5-76 dargestellt.

Auf der Vorderseite sind Li^+ und O^+ die einzigen beiden Signalverläufe, die eine Veränderung aufweisen. Bei 14 nm durchläuft das Li^+ -Signal ein ausgeprägtes Minimum, danach steigt es bis 200 nm Tiefe an und verläuft anschließend bis etwa 600 nm Tiefe angereichert. Bis 800 nm Tiefe ist es Rückgang auf Bulkniveau erkennbar. Das O^+ -Signal weist eine leichte Verdrängung im Bereich von 0 bis 500 nm Tiefe auf. In dem Bereich, in dem das Li^+ -Signal auf Bulkniveau zurück geht, ist eine Zunahme in der Intensität des O^+ -Signals zu verzeichnen.

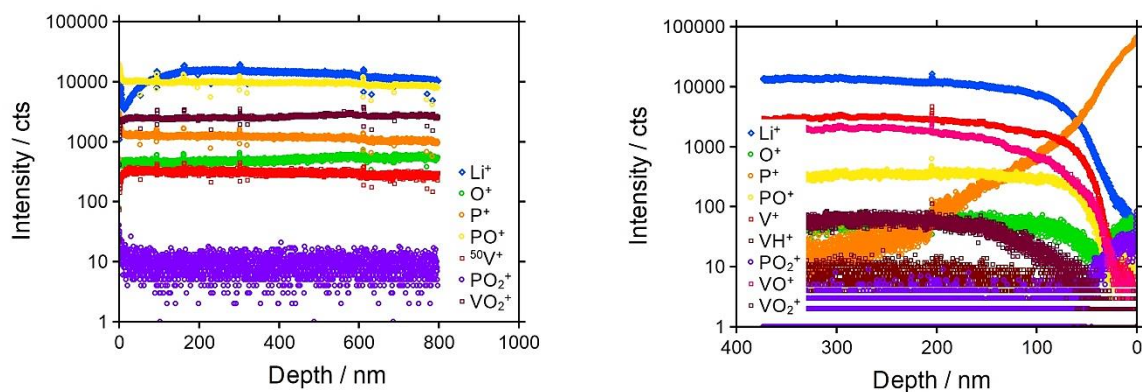


Abbildung 5-76: Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofils der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 03-2017.

Die Rückseite des Profils zeigt dagegen drastischere Veränderungen des Glases. Am auffälligsten ist der deutliche exponentielle Abfall des P^+ -Signals in zwei Stufen über eine Tiefe von 250 nm.

Unter Zuhilfenahme der Detailansichten der PO_x -Signale in Abbildung 0-48 in Anhang C wird deutlich, dass auch PO_2^+ , PO_3^+ und PO_4^+ über einen Bereich von 50 nm deutlich abfallen und im Glasbulk nicht mehr nachweisbar sind.

Ergebnisse und Diskussion

Einzig das Signal für PO^+ weist einen gegenläufigen Trend auf, indem es über die ersten 50 nm nicht nachzuweisen ist und ab 50 nm einen steilen Anstieg auf Bulkniveau aufweist.

Der Glasbulk ist weiterhin deutlich durch den Anstieg von V^+ , VO^+ , VH^+ und VO_2^+ gekennzeichnet. Das Glas beginnt auf der Rückseite daher bei etwa 50 bis 60 nm. Im Bereich vor dem Glas sind neben den PO_x^+ -Spezies außer PO^+ Li^+ und O^+ nachweisbar. Li^+ steigt über den gesamten Bereich vor dem Glas mit einer Steigung, die der des Bulkanstiegs der Signale von V^+ , VO^+ , VH^+ und VO_2^+ ähnelt. Die Intensität des O^+ -Signals nimmt zunächst bis zum Glasbeginn ab und steigt dann mit ähnlicher Steigung wie V^+ , VO^+ , VH^+ , VO_2^+ und PO^+ auf Bulkniveau an. Das Pt^+ -Signal verhält sich wie die PO_x^+ -Spezies außer PO^+ . Dies ist den Darstellungen für die LiO_x^+ und VO_x^+ -Spezies in Abbildung 0-48 in Anhang C zu entnehmen.

Die Verläufe an der Rückseite der Probe deuten darauf hin, dass es im Bereich der Elektrode zu Redoxprozessen gekommen ist, bei denen das Glas zersetzt wurde. Dies wird unterstützt durch die 2D-Intensitätsverteilungen der Signale für LiO^+ , P^+ , VO^+ und Pt^+ , die in Abbildung 5-77 dargestellt sind. Hier fällt zunächst auf, dass die Platinelektrode offensichtlich unterschiedliche Signalintensitäten über den Sputterkrater aufweist.

Dies lässt auf eine Insel- oder Clusterbildung des Platins auf der Probenoberfläche schließen und wurde beispielsweise in [395] beschrieben. Weiterhin fällt auf, dass die intensiveren Bereiche der Signale von LiO^+ , P^+ und VO^+ nur dort auftreten, wo auch die Signalintensität von Pt^+ erhöht ist.

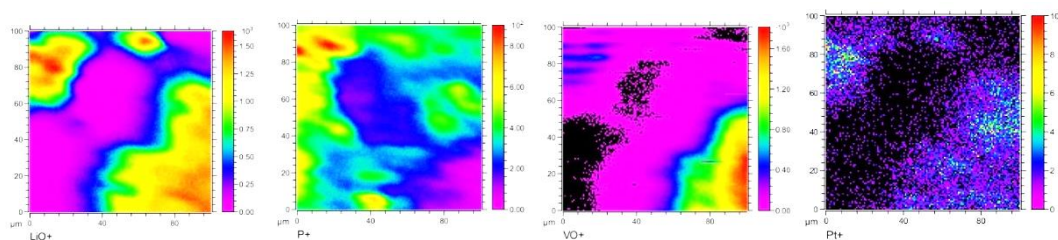


Abbildung 5-77: 2D-Intensitätsdarstellung von LiO^+ , P^+ , VO^+ und Pt^+ des Rückseitenprofils der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 03-2017.

Verwunderlich ist, dass an der Vorderseite keinerlei Li-Abscheidung vor dem Glas oder in den ersten Nanometern im Glas stattgefunden hat. Der einzige Hinweis darauf, dass sich Li^+ in Richtung der Vorderseite des Glases bewegt haben, besteht darin, dass das Li^+ -Signal gegenüber dem Bulkniveau über einen 400 nm tiefen Bereich erhöht ist und ein Maximum direkt zu Beginn des Glases aufweist.

Die Strom-Zeit-Daten der Langzeitbestrahlung, die in Abbildung 0-49 in Anhang C dargestellt sind, lassen eine betragsmäßige Abnahme des Stromes in den ersten 20 Stunden des Experimentes erkennen. Danach verläuft der Strom für die restliche Dauer der Messung konstant. Dies liefert einen Hinweis auf die Zeitskala, auf der die wesentlichen Veränderungen im Glas stattgefunden haben sollten.

Ein erstes Vergleichsexperiment wurde im Mai 2017 mit einer um den Faktor drei erhöhten Quellspannung, einer um 25 % erhöhten Temperatur für die Hälfte der Zeit (60 h statt 120 h) durchgeführt. Die nach der Langzeitbestrahlung mittels ToF-SIMS erhaltenen Rohdaten sind in Abbildung 5-78 dargestellt.

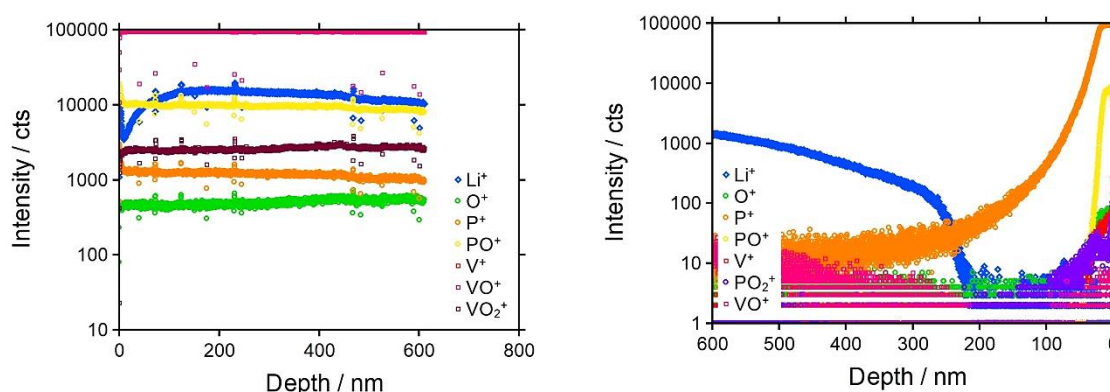


Abbildung 5-78: Rohdaten des Vorder- (links) und des ersten Rückseitenprofils (rechts) der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 05-2017.

Die Vorderseite weist den gleichen Trend auf, wie bei dem Experiment von 03-2017: Das Li^+ -Signal durchläuft bei 7 nm ein Minimum und steigt dann über eine Tiefe von 83 nm an. Von dort fällt die Signalintensität ab, bis bei einer Tiefe von etwa 500 nm das Bulkniveau erreicht ist. Das Sauerstoffsignal scheint über den Bereich der Lithiumanreicherung verdrängt oder unterdrückt zu sein und erreicht erst ab 500 nm das Bulkniveau.

Für die Rückseite wurden zwei Positionen aufgenommen, die den gleichen Trend, aber mit unterschiedlichem Fokus zeigen. Eine Position ist in Abbildung 5-78 rechts gezeigt, die andere befindet sich im Anhang C in Abbildung 0-50. Für die erste Position weisen die PO_x -Signale in einem Bereich von 16 nm ohne Ausnahme ein Plateau auf. Anschließend fallen sie unterschiedlich steil auf Bulkniveau bei etwa 200 nm ab.

Bis auf P^+ ist im Bulk der ersten Position keine PO_x -Spezies nachzuweisen. Auch V^+ und VO^+ weisen ein Plateau in den ersten 20 nm ein Plateau auf, durchlaufen ein breites Minimum und steigen ab 200 nm Tiefe auf Bulkniveau an. Li^+ ist über die ersten 200 nm nicht nachzuweisen. Ab 200 nm steigt die Intensität des Li^+ -Signals allerdings an und erreicht bis zum Ende der Aufnahme des Profils keinen konstanten Wert.

In der zweiten Position durchlaufen die Signale von P^+ , PO^+ , V^+ , O^+ und VH^+ ein knapp 60 nm breites Plateau zu Beginn des Profils. Über die restliche Profiltiefe fallen diese Signalintensitäten dann mit der gleichen Steigung ab. Dies kann ein Messartefakt sein, das von einem mit der gleichen Steigung abnehmendem LMIG-Strom herrührt. Dies würde auch die insgesamt sehr niedrigen Signalintensitäten erklären. Die zweite Position weist auch PO^+ und PO_2^+ in Bulk auf. PO_2^+ durchläuft hier ein breites Minimum im Bereich von 14 bis 80 nm und steigt anschließend auf Bulkniveau an. Dieses wird bei etwa 100 nm erreicht. Mit dem PO_2^+ -Signal steigt auch das Li^+ -Signal nach 100 nm auf Bulkniveau an.

Beiden Positionen ist gemein, dass sich offensichtlich zwei Zonen ausgebildet haben. Eine Zone, in der alle Elemente außer Li^+ angereichert sind und eine Zone, die einen Anstieg ähnlich des charakteristischen Glasanstiegs aufweist, in der eine Zunahme der Li^+ -Signalintensität bis zum Profilende beobachtet werden kann. Der Übergangsbereich zwischen den beiden Zonen ist durch einen exponentiellen Abfall der Signalintensitäten der meisten glasbildenden Elemente gekennzeichnet.

Die Abbildungen 0-51 und 0-52 in Anhang C zeigen die 2D- und 3D-Intensitätsverteilungen ausgewählter Elemente des vorgestellten Rückseitenprofils. Diese bestätigen den Eindruck der Separation der glasbildenden Elemente voneinander: P^+ ist nur an der Oberfläche der Rückseite zu finden und weist dort eine Inselbildung auf. Li^+ ist erst ab Bulkbeginn nachzuweisen und nimmt in seiner Intensität immer weiter zu.

Die in Abbildung 5-79 dargestellte Strom-Zeit-Kurve der Langzeitbestrahlung verhält sich deutlich anders als die des Experimentes von 03-2017. Die Gesamtstromstärke ist betragsmäßig um den Faktor drei erhöht. In den ersten fünf Stunden nimmt der Strom betragsmäßig ab und steigt danach über weitere zehn Stunden exponentiell an. Nach etwa 20 Stunden Messzeit ändert sich die Steigung, die Zunahme des Stroms verläuft bis zum Ende der Messung flacher. Über die gesamte Messzeit nimmt der Strom betragsmäßig um 25 % zu.

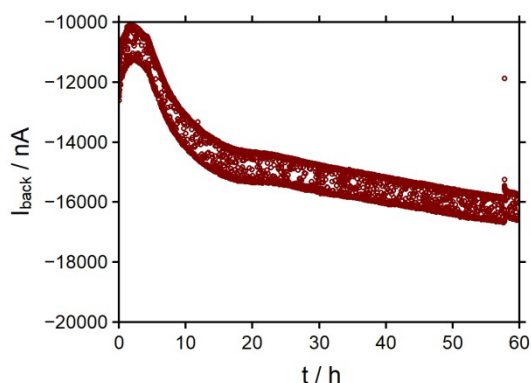


Abbildung 5-79: Strom-Zeit-Kennlinie für die Langzeitbestrahlung der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 05-2017.

Das Strom-Zeit-Verhalten deutet auf eine fünfstündige Entladung mit anschließender zweistufiger Aufladung des Probenmaterials hin. Auffällig ist weiterhin, dass eine Erhöhung der Quellspannung um den Faktor drei zu einer Erhöhung der Gesamtstromstärke um den Faktor drei führt.

Ein erster Erklärungsansatz sieht eine langsame Wanderung der Li^+ -Ionen vor, die zur Ausbildung einer lithiumarmen Zone auf der Rückseite des Glases führt. Die auf diese Art und Weise von positiven Ladungsträgern entleerte Zone hat einen dominierenden Elektronentransport zur Folge, der wiederum Redoxprozesse hervorruft. Diese begünstigen die Separation des Glasmaterials und eine beginnende Zersetzung des Glases an der Rückseite.

Für eine dritte Probe wurden die Messbedingungen ähnlich denen der Probe von 03-2017 gewählt, allerdings mit einer 30 % geringeren Temperatur.

Die in Abbildung 5-80 dargestellten Konzentrationsprofile der Vorder- und Rückseite der Probe zeigen ein anderes Verhalten als zuvor beobachtet wurde.

Das Vorderseitenprofil weist einen steilen Anstieg aller Signale bei etwa 20 nm auf. In dem Bereich zwischen 0 und 20 nm ist eine exponentielle Abnahme der Signalintensitäten von V^+ , VO^+ , PO_2^+ und PO^+ zu beobachten. Das Li^+ -Signal steigt über diesen Bereich relativ flach an.

Im Bereich tiefer als 20 nm durchläuft das Signal von PO_2^+ einen scharfen Peak und fällt dann bis zu einer Tiefe von 75 nm auf Bulkniveau ab. P^+ , PO^+ und Li^+ durchlaufen ebenfalls einen Peak. Die beiden P-Spezies verlaufen danach ab etwa 25 nm kontant auf ihrem Bulkniveau. Das Li^+ -Signal durchläuft ein Minimum und steigt anschließend ab etwa 40 bis zu einer Tiefe von 75 nm auf Bulkniveau an. Dabei weisen die in Anhang C, Abbildung 0-53 dargestellten LiO_x -Signale den gleichen Trend aber unterschiedlich steile Anstiege auf Bulkniveau auf.

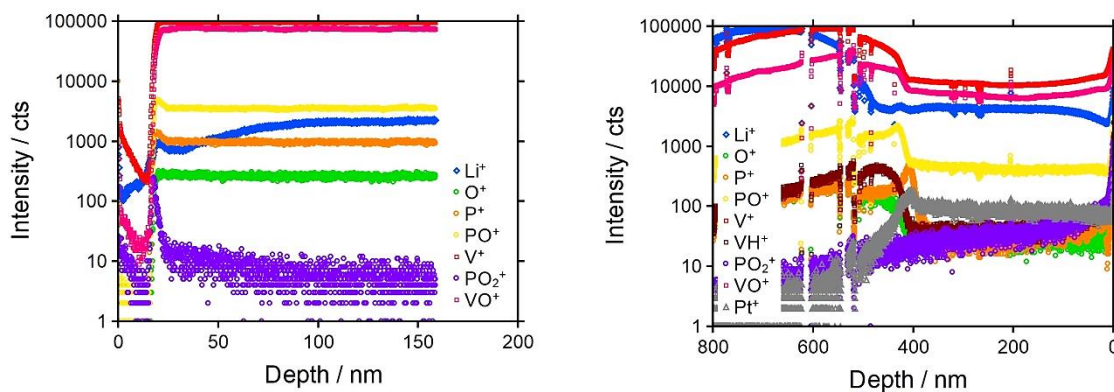


Abbildung 5-80: Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofils der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

An der Rückseite sind die ersten 400 nm als Elektrodenbereich zu identifizieren, da über diesen Bereich das Pt^+ -Signal konstant verläuft und danach, nachdem es einen charakteristischen Peak durchlaufen hat, exponentiell auf 0 cts abfällt. Da nur 100 nm Platin auf die Rückseite aufgebracht wurden, ist die Annahme einer konstanten Sputterratenrate, die zur Berechnung der Kratertiefe getroffen wurde, in diesem Fall nicht ausreichend.

Zu Beginn des Profils weisen alle Signale eine exponentielle Abnahme in den ersten 10 nm auf. Der Verlauf der Signale im Bereich der Elektrode ist weitestgehend konstant, nur das Signal für PO_2^+ weist ab 10 nm einen kontinuierlichen exponentiellen Abfall auf. Der Anstieg der Signale von P^+ und PO^+ auf Bulkniveau tritt bei 416 nm ein. V^+ , VH^+ , VO^+ und O^+ steigen ab einer Tiefe von 425 nm an.

Das Li^+ -Signal beginnt erst ab einer Tiefe von 520 nm auf das Bulkniveau anzusteigen. Allerdings weist LiO_2^+ , wie in Abbildung 5-81 dargestellt ist, bereits ab 400 nm einen Anstieg der Signalintensität auf und korreliert so mit dem Signal von O^+ . Abbildung 5-81 lässt auch erkennen, dass die LiO_x -Spezies im Bereich der Elektrode teilweise einen gegensätzlichen Verlauf aufweisen.

Dies kann ein Hinweis auf die unterschiedlichen Oxidationsstufen und damit der Konnektivitäten der Li-Spezies im Bereich der Elektrode und des Übergangs zum Glas sein.

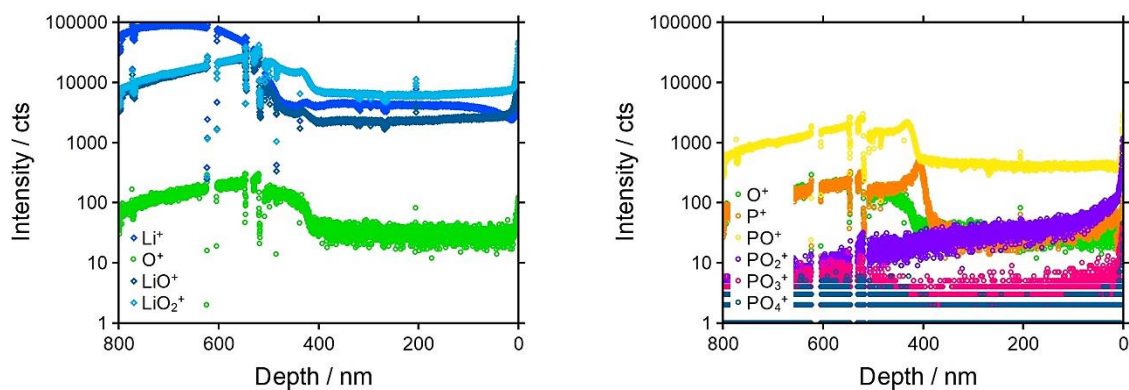


Abbildung 5-81: Darstellung der Rohdaten verschiedener LiO_x- und PO_x-Spezies für das Rückseitenprofil der Probe Li₂₅V₃₀P₄₅ von 03-2018.

Wie Abbildung 0-54 in Anhang C zeigt, liegt der Betrag der Gesamtstromstärke im Bereich des Stroms der Probe von 05-2017. In den ersten drei Stunden erfolgt eine betragsmäßige Zunahme des Stroms, danach sinkt der Strom bis zum Ende der Messung deutlich. Ein Durchbrennen des Elektronenemitters beendete die Messung vorzeitig nach etwas mehr als 40 Stunden.

Im Unterschied zu den beiden Untersuchungen von 2017 ist bei dieser Messung offensichtlich die Elektrode intakt, so dass es an der Rückseite nicht zu signifikanten Zersetzungen der Probe kommt.

Daher ist ein kontinuierlicher Elektronentransport durch die Probe möglich und das an der Vorderseite anliegende Oberflächenpotential kann genutzt werden, um wie zu erwarten Lithium vor dem Glas anzureichern.

Es ist durchaus denkbar, dass die Unterschiede in der Gesamtstromstärke an der Stärke des Elektronenemitters liegen. Zwischen der ersten und zweiten Messung an Li₂₅V₃₀P₄₅ wurde ein Emitteraustausch vorgenommen, so dass die Zunahme der Stromstärke nicht zwangsläufig mit den veränderten experimentellen Bedingungen erklärt werden kann.

Eine erhöhte Emittelleistung würde im Gegensatz zu den experimentellen Bedingungen erklären, warum die Messung von 03-2018 eine ähnlich hohe Gesamtstromstärke aufweist, wie die Messung von 05-2017.

Li₃₀V₂₅P₄₅

Ab einer Zusammensetzung von $x = 30$ mol-% überwiegt nominell der Anteil an Lithiumionen im Glas. Auf Grundlage der Leitfähigkeitsmessungen wird vermutet, dass damit auch ionische Transportprozesse im Glas zunehmend dominieren und sich dies auch in den Konzentrations-Tiefenprofilen niederschlägt.

Abbildung 5-82 zeigt die Rohdaten der Vorder- und Rückseite eines Profils das an der Probe $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ nach der Langzeitbestrahlung vorgenommen wurde. Die experimentellen Parameter der Langzeitmessung sind in Tabelle 5-16 zusammen gestellt.

Die Vorderseite zeigt einen Anstieg der Intensitäten der glasbildenden Signale ab etwa 40 nm. Im Bereich vor dem Glas ist ein deutlicher exponentieller Abfall des P^+ -Signals zu erkennen, in etwa so, wie er bei $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ auf der Rückseite beobachtet wurde. Im Bereich des Glasbulks verläuft das Signal allerdings konstant ohne weitere Auffälligkeiten.

Gleichzeitig ist eine Zunahme der Signalintensität von Li^+ zu verzeichnen. Der Anstieg von Li^+ geschieht bereits bei etwa 30 nm. Anschließend verläuft das Signal im Bulk bis zu einer Tiefe von etwa 125 nm konstant, um dann erneut auf ein erhöhtes Bulkniveau anzusteigen. Dieses wird bis zum Ende der Messung nicht vollständig erreicht. Die in Anhang C in Abbildung 0-55 dargestellte Aufnahme verschiedener LiO_x -Spezies an der Vorderseite des Glases zeigt deutlich, dass die verschiedenen Spezies den gleichen Trend aber unterschiedliche Anstiege aufweisen.

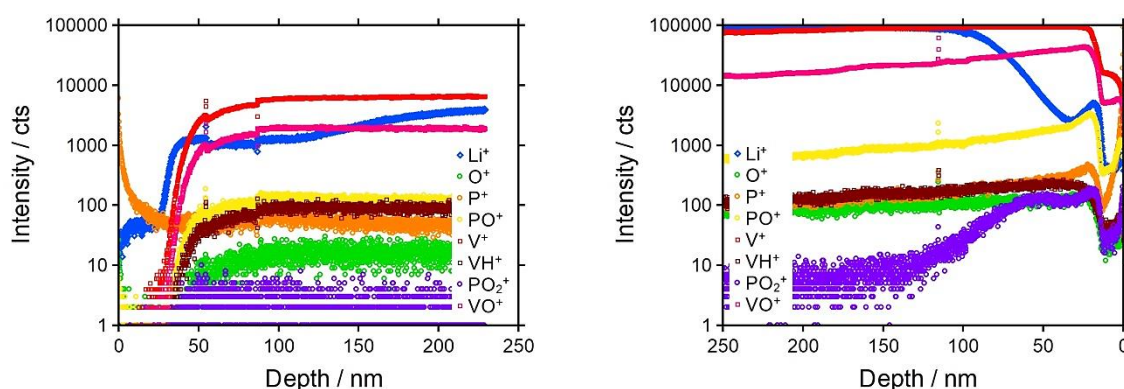


Abbildung 5-82: Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofils der Probe $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$.

Um die Vorgänge an der Vorderseite besser verstehen zu können, sind in Abbildung 5-83 die 2D-, sowie eine 3D-Intensitätsverteilung von Li^+ , P^+ und V^+ dargestellt. Es ist eine deutliche Separation von P^+ aus dem Glaszusammenhalt zu erkennen. Weiterhin ist eine klare Schichtstruktur der Reihenfolge $\text{P}^+ - \text{Li}^+ - \text{V}^+ - \text{Li}^+$ mit zunehmender Tiefe zu erkennen.

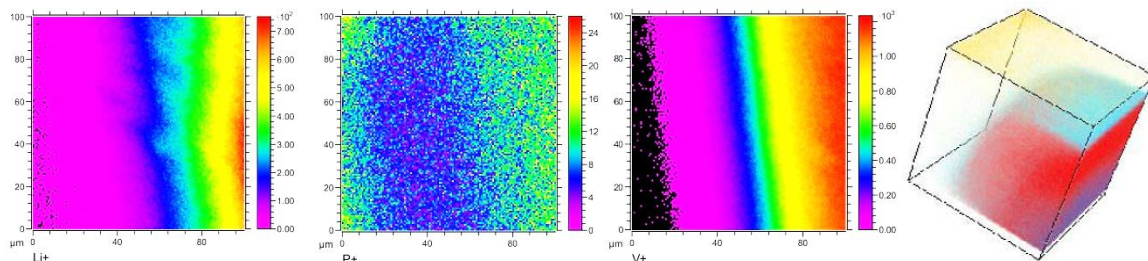


Abbildung 5-83: 2D-Intensitätsverteilungen von Li^+ , P^+ , V^+ und 3D-Intensitätsverteilung von Li^+ (hell- und dunkelblau), P^+ (orange) und V^+ (rot) für das Vorderseitenprofil der Probe $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$.

Auf der Rückseite ist der Anstieg zum Bulkniveau ab etwa 20 nm zu erkennen. Dies korreliert mit einer erhöhten Intensität des Platinsignals im Bereich von 0 bis 20 nm. Diese Zone ist deutlich schmaler als die aufgetragenen 100 nm, so dass die Annahme einer konstanten Sputterrate hier ebenfalls nicht ausreichend ist.

Im Bereich der Elektrode weisen alle Signalintensitäten mit Ausnahme von V^+ und VO^+ eine exponentielle Abnahme auf. V^+ und VO^+ verlaufen in diesem Bereich annähernd konstant. Direkt nach dem Anstieg auf Bulkniveau verlaufen die Signalintensitäten für V^+ , VO^+ , Li^+ , P^+ , PO^+ und PO_2^+ durch einen charakteristischen Peak. O^+ und VH^+ zeigen einen weichen Übergang. Das PO_2^+ -Signal durchläuft im Anschluss ein etwa 50 nm breites Plateau und fällt anschließend bis zu einer Tiefe von 150 nm auf 0 cts ab.

Die Signale für die PO_x - und VO_x -Spezies verhalten sich näherungsweise ähnlich, indem sie nach dem Peak ihr Bulkniveau annehmen und dieses bis zum Ende der Messung konstant halten.

Wie in Abbildung 0-56 in Anhang C dargestellt ist, weisen die LiO_x -Spezies an der Rückseite wie auch bei $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ schon erwähnt, einen ähnlichen Trend aber unterschiedliche Ausprägungen auf. So durchläuft Li^+ nach dem Peak am Übergang zum Glasbulk ein Minimum bei etwa 40 nm und steigt dann über 60 nm auf sein Bulkniveau an.

Das Signal von LiO^+ zeigt zunächst keine ausgeprägten Extremstellen, sondern verläuft stattdessen in drei Stufen auf Bulkniveau. Bevor es dieses allerdings erreicht, durchläuft das Signal ein Maximum bei etwa 85 nm. LiO_2^+ folgt dem Verlauf von Li^+ , durchläuft aber, wie LiO^+ vor Erreichen des Bulkniveaus ein Maximum bei einer Tiefe von etwa 60 nm.

Die in Anhang C in Abbildung 0-57 dargestellte Strom-Zeit-Kurve dieser Langzeitmessung zeigt eine betragsmäßige exponentielle Zunahme des Stroms innerhalb der ersten zwei Stunden und einen anschließend konstant verlaufenden Strom. Die Gesamtstromstärke liegt im Bereich der Stromstärke von $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 05-2017.

Die Langzeitbestrahlung des Glases $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ ruft eine kombinierte Zersetzung und Lithiumanreicherung auf der Vorderseite des Glases hervor. Die Rückseite zeigt sich hingegen weitestgehend unverändert im Bereich der Elektrode.

Damit finden an diesem Glas die Prozesse genau umgekehrt statt wie sie am Glas $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ beschrieben wurden. Dies könnte daran liegen, dass die Zusammensetzung von $\text{Li}_{30}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$ 5 mol-% mehr Li^+ aufweist. Um diese These zu überprüfen und Einflüsse der experimentellen Parameter auf die Umkehrung der Richtung der Prozesse im Glas zu untersuchen, müssten weitere Messungen an beiden Gläsern durchgeführt werden.

$\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$

Bei dem Glas der Zusammensetzung $x = 35$ mol-% wird erwartet, dass sich eine deutlich dominantere Li^+ -Bewegung im Glas zeigt, als bei den Gläsern der Zusammensetzungen $x = 25$ und 30 mol-%.

Die nach der Langzeitbestrahlung mittels ToF-SIMS erhaltenen Konzentrations-Tiefenprofile sind in Abbildung 5-84 für die Vorder- und Rückseite dargestellt.

An der Vorderseite zeigt sich erneut eine exponentielle Abnahme des P^+ -Signals über die ersten 25 nm, allerdings fällt das Signal auf ein deutlich höher liegendes Bulkniveau ab als bei den bisher beschriebenen Glasproben beobachtet wurde. V^+ und VO^+ zeigen eine Abreicherung über die ersten 150 nm mit einem lokalen Minimum bei 100 nm.

Der Glasanstieg liegt bei etwa 2 nm. Vor der Glaskante liegt neben dem P^+ -Signal das Li^+ -Signal vor. Es weist über eine Tiefe von etwa 200 nm eine schwache Krümmung auf, die eine Anreicherung vermuten lässt.

Wie Abbildung 0-58 in Anhang C zeigt, steigen die Signale von LiO^+ und LiO_2^+ an der Vorderseite erst allmählich an. LiO_2^+ folgt dabei dem Verlauf von VH^+ und PO_2^+ . Der Signalverlauf von LiO^+ orientiert sich in den ersten 125 nm an dem Verlauf von P^+ und im weiteren Verlauf ebenfalls an den Signalen von VH^+ und PO_2^+ .

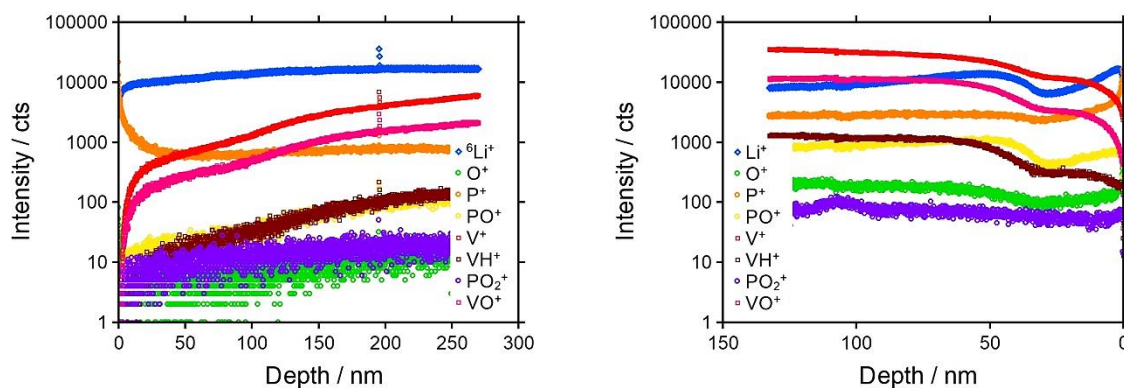


Abbildung 5-84: Rohdaten des Vorder- und Rückseitenprofils der Probe $Li_{35}V_{20}P_{45}$.

Die Signalverläufe von P^+ , V^+ , VH^+ und VO^+ verlaufen im Rückseitenprofil genau wie auf der Vorderseite. Die Signale von Li^+ und PO^+ weisen hingegen eine Anreicherung an der Oberfläche auf, durchlaufen bei einer Tiefe von etwa 30 nm ein Minimum, bei etwa 40 nm ein Maximum und verlaufen dann über die restliche Profiltiefe konstant.

Das O^+ -Signal verläuft ebenfalls durch ein Minimum bei etwa 40 nm, steigt aber ohne prägnantes Maximum auf Bulkniveau an. Bis zu einer Tiefe von 50 nm verläuft das Pt^+ -Signal konstant und fällt dann allmählich auf 0 cts ab. Dies ist in Anhang C in Abbildung 0-59 gezeigt.

Die in Abbildung 5-85 dargestellten 2D-Intensitätsverteilungen der Signale von Li^+ , P^+ und V^+ zeigen eine Lithiumanreicherung auf etwa 80 % der untersuchten Oberfläche. In den Bereichen, in denen Lithium weniger intensiv vorliegt, sind intensive lokal begrenzte Zonen von P^+ und V^+ zu finden.

Für die Rückseite ergibt sich ein ähnliches Bild, wie in Abbildung 0-60 in Anhang C dargestellt ist. Allerdings bedeckt hier V^+ zu etwa 80 % die Oberfläche. In Abbildung 0-61 ist weiterhin eine Fotografie der Rückseite nach Beenden der Langzeitbestrahlung gezeigt.

Dies weist silbrig glänzende Bereiche unterschiedlicher Intensität auf, die voneinander durch dunkle Risse getrennt sind.

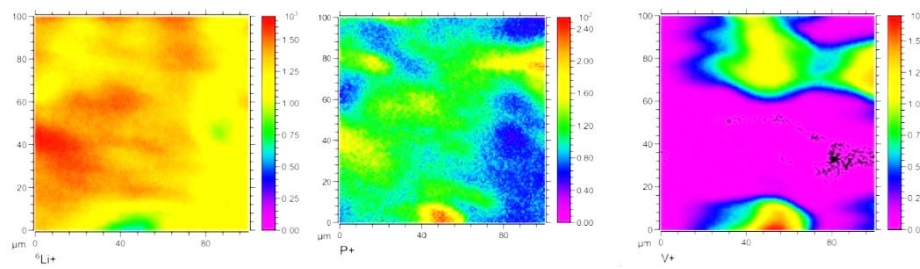


Abbildung 5-85: 2D-Intensitätsverteilung von Li^+ , P^+ und V^+ für das Vorderseitenprofil der Probe $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$.

Die in Abbildung 5-86 gezeigte Strom-Zeit-Kennlinie der Langzeitmessung weist eine deutlich höhere Gesamtstromdichte als bei $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ auf. Innerhalb der ersten fünf Stunden nimmt der Strom betragsmäßig ab, steigt für drei Stunden wieder und fällt dann bis zum Ende der Messung kontinuierlich ab. Die geplante Messdauer von 60 h konnte auf Grund eines Emitterdefektes nicht vollständig eingehalten werden.

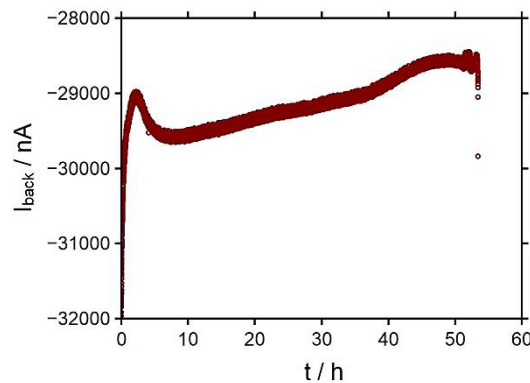


Abbildung 5-86: I-t-Verlauf für die Langzeitbestrahlung an der Probe $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$.

Eine derart hohe Gesamtstromstärke lässt vermuten, dass entweder hier immer noch ein großer Anteil der transportierten Ladung über elektronische Leitung realisiert wird, oder, dass das Glas die Funktion eines stromverstärkenden Elementes einnimmt. Der betragsmäßige Rückgang des Stroms mit der Zeit deutet auf einen zunehmenden Widerstand der Probe hin. Die Tiefenprofile legen nahe, dass dieser Widerstand durch den Aufbau von teilweise Elektronen blockierenden lithiumhaltigen Schichten hervorgerufen wird.

$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$

Für das Glas der Zusammensetzung $x = 40 \text{ mol-\%}$ wurden zwei verschiedene Langzeitbestrahlungen durchgeführt, im November 2016 und im März 2018. Diese werden im Folgenden der Reihe nach vorgestellt.

Abbildung 5-87 zeigt ein Vorder- und Rückseitenprofil die Messung von 11-2016. Die Vorderseite weist keine herausstechenden Signalverläufe auf. Insgesamt ähnelt das Profil dem der Vorderseite von $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$.

Auch hier weisen, wie in Abbildung 0-62 in Anhang C dargestellt ist, die LiO_x -Spezies unterschiedliche Anstiege auf. Der Gesamtverlauf der Signale ist aber gleich.

Die in Abbildung 5-88 gezeigten 2D-Intensitätsverteilungen der Signale von Li^+ , P^+ und V^+ zeigen deutlich eine Lithiumanreicherung auf der Oberfläche der untersuchten Position. In dem Bereich, in dem die Lithiumintensität gering ist, liegt dafür Vanadium mit hoher Intensität vor.

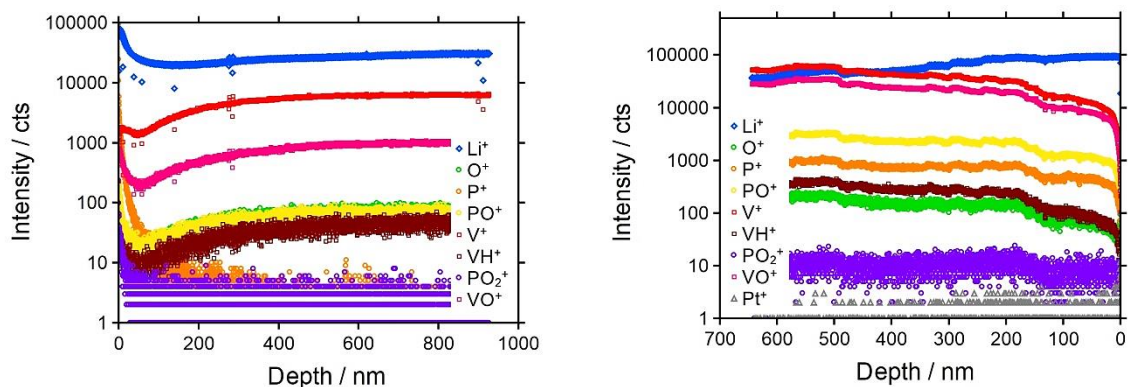


Abbildung 5-87: Rohdaten des Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 11-2016.

Das Rückseitenprofil hingegen weist eine Lithiumanreicherung über eine Tiefe von etwa 350 nm auf. Alle anderen Signale folgen einem zweistufigen Intensitätsverlauf mit einer Stufe von 0 bis 125 nm und einer zweiten Stufe von 125 bis 180 nm.

Die in Abbildung 0-63 in Anhang C gezeigten 2D-Intensitätsverteilungen für Li^+ , PO^+ und V^+ zeigen eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche mit Lithium. Vereinzelte V^+ - und PO^+ -Inseln sind ebenfalls zu erkennen.

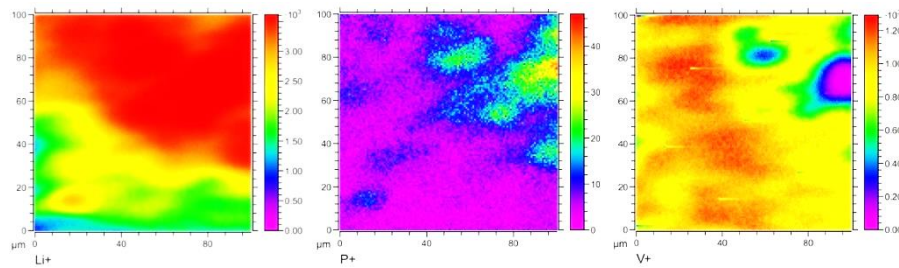


Abbildung 5-88: 2D-Intensitätsverteilungen von Li^+ , P^+ und V^+ des Vorderseitenprofils der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 11-2016.

Die in Anhang C in Abbildung 0-64 dargestellte Strom-Zeit-Kennlinie der Langzeitmessung zeigt eine betragsmäßig deutlich kleinere Gesamtstromstärke als bei den zuvor diskutierten Gläsern. Der Strom nimmt über die ersten knapp 50 Stunden betragsmäßig stark ab und sinkt mit flacherer Steigung weiter bis zum Ende der Messung.

Die Strom-Zeit-Daten lassen zum einen vermuten, dass in dieser Probe der Lithiumionentransport deutlich stärker ausgeprägt ist als in den Gläsern der Zusammensetzungen $x = 0, \dots, 35$ mol-%. Zum anderen deutet der starke betragsmäßige Rückgang der Stromstärke mit zwei verschiedenen Steigungen mit der Zeit auf zwei sich im Verlauf der Bestrahlung entwickelnde zusätzliche Widerstände im Probenmaterial. Diese müssten, wie im Fall von $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ bereits diskutiert, zumindest teilweise Elektronen blockierend sein. Der steilere Rückgang des Stroms könnte auch durch eine langsame Aufladung einer Schicht im Glas hervorgerufen werden.

Zusammen mit den Konzentrations-Tiefenprofilen und der Tatsache, dass der bestrahlte Bereich der Probe nach Beenden der Langzeitmessung grünliche und weiße Stellen auf der Vorder- und Rückseite aufwies, kann davon ausgegangen werden, dass die Elektronenbestrahlung bei diesem Glas intensive redoxchemische Vorgänge im Material und an dessen Grenzflächen hervorgerufen hat, die eine Oxidation der Vanadium haltigen (grünliche Färbung) und der Lithium haltigen (weiße Färbung) Komponenten des Glases zur Folge hatten.^[369]

Um zu überprüfen, ob und wenn ja wie sich diese redoxchemischen Veränderungen der Probe mit der Zeit verhalten, wurde 2018 eine erneute ToF-SIMS-Profilierung der Vorderseite vorgenommen. Das erhaltene Profil ist im Anhang C in Abbildung 0-65 dargestellt. Es zeigt ein nahezu unverändertes Li^+ -Signal, dafür aber eine deutliche Abwanderung aller anderen Signale des Glases in tiefere Bereiche des Materials.

Die 2D-Intensitätsverteilungen in Abbildung 0-66 in Anhang C sehen ebenfalls sehr ähnlich zu denen von 2016 aus, mit dem Unterschied, dass nun ausschließlich Li^+ besonders intensiv nachgewiesen werden kann.

Es ist daher davon auszugehen, dass die durch die Bestrahlung mit Elektronen an diesem Glas hervorgerufenen Veränderungen dauerhafter Natur sind und sich tendenziell nur noch stärker ausprägen. Die Abwanderung der Signale außer Li^+ deutet darauf hin, dass die durch die Bestrahlung verursachten Konzentrationsgradienten im Glas auch nach 1,5 Jahren noch nicht vollständig ausgeglichen sind.

Abbildung 5-89 stellt die Tiefenprofile der Vorder- und Rückseite des 2018 untersuchten Glases der Zusammensetzung $x = 40 \text{ mol-\%}$ dar. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 5-16 aufgeführt.

Die Vorderseite zeigt eine deutlich erhöhte Lithiumsignalintensität gegenüber allen anderen Signalen. Den Signalen von O^+ , PO^+ , V^+ , PO_2^+ und VO^+ nach zu urteilen, liegt der Glasbeginn bei etwa 30 nm. Im Bereich vor dem Glas ist eine exponentielle Abnahme des P^+ -Signals zusammen mit einer stufenweisen Zunahme des Li^+ -Signals zu beobachten.

Die in Abbildung 0-67 in Anhang C aufgeführten 2D-Intensitätsverteilungen der Vorderseite zeigen eine nahezu vollständig homogene Bedeckung der Oberfläche mit Li^+ , die vereinzelt von P^+ -Flecken unterbrochen wird.

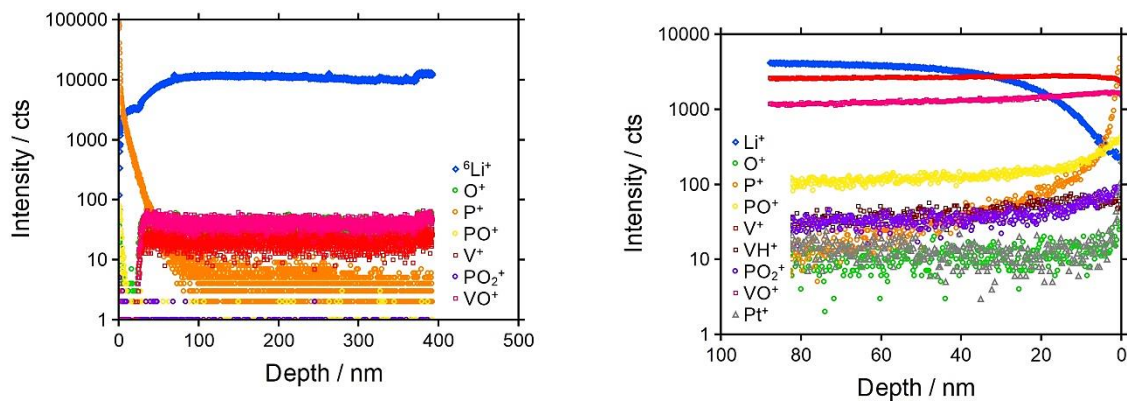


Abbildung 5-89: Rohdaten des Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

Auf der Rückseite des Glases ist eine sehr ähnliche Situation zu beobachten: Das P^+ -Signal fällt exponentiell über die gesamte Tiefe des Profils ab, das Li^+ -Signal steigt über einen Bereich von 60 nm auf Bulk-niveau an. Die übrigen Signale verlaufen nahezu konstant von Beginn der Messung an. Da allerdings auch das Pt^+ -Signal über die gesamte Tiefe konstant verläuft, besteht die Möglichkeit, dass nicht tief genug profiliert wurde.

Trotzdem ist anhand der 2D-Intensitätsverteilungen für das Rückseitenprofil, die in Abbildung 0-68 in Anhang C dargestellt sind, bereits zu erkennen, dass die Oberfläche der Rückseite mit einer Mischung aus Li^+ und LiO^+ bedeckt sein muss und dass diese dort, wo die Platinschicht rissig ist, besonders intensiv ausgeprägte Inseln bilden.

Die ebenfalls in Anhang C dargestellte Strom-Zeit-Kennlinie der Langzeitbestrahlung (Abbildung 0-69) zeigt einen betragsmäßig größeren Rückseitenstrom als bei der Messung von 2016. Im Gegensatz zu dieser Messung nimmt der Strom während der gesamten Bestrahlungsdauer kontinuierlich im Betrag zu. In den ersten sieben Stunden mit einer steileren Steigung als über die restliche Bestrahlungszeit.

Es wird vermutet, dass die defekte, nicht homogen ausgebildete Platinelektrode dazu führt, dass sich metallische Lithiuminseln auf beiden Seiten der Probe bilden, die durch die Ausbildung von Kanälen in der Probe die elektronische Leitfähigkeit erhöhen.

$Li_{55}V_0P_{45}$

Die experimentellen Parameter für die Langzeitbestrahlung des Glases ohne Vanadiumanteil sind in Tabelle 5-16 dargestellt. Abbildung 5-90 enthält die Konzentrations-Tiefenprofile, die für die Vorder- und Rückseite der Probe erhalten wurden.

Auf der Vorderseite ist ein über 400 nm verlaufender Glasanstieg zu erkennen. Die Signale für P^+ , PO^+ und O^+ sind dabei einander kongruent, der Signalverlauf von PO_2^+ weist dagegen zwei Maxima und ein Minimum auf. Das Li^+ -Signal bleibt über die gesamte Tiefe des Profils konstant. Im Bereich vor dem Glas weist es allerdings eine etwas geringere Intensität auf als im Glas.

Das LiO_2^+ -Signal folgt dem Verlauf von PO_2^+ , wie in Abbildung 0-70 in Anhang C erkennbar. LiO^+ hingegen verläuft wie die glasbildenden Signale P^+ und PO^+ .

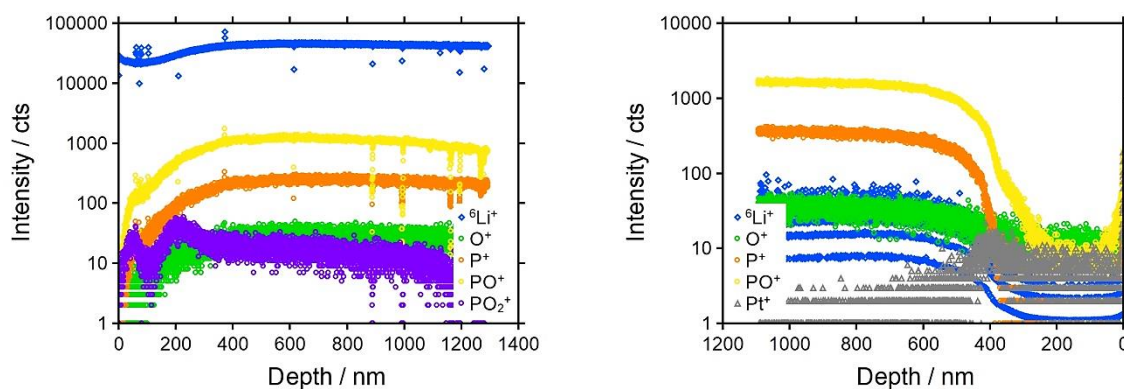


Abbildung 5-90: Rohdaten des Vorder- (links) und Rückseitenprofils (rechts) der Probe $Li_{55}V_0P_{45}$.

Auf der Rückseite ist deutlich der Bereich der Platinelektrode zu erkennen. Interessanterweise verlaufen die Signale von P^+ und PO^+ hier durch ein Minimum und steigen bei etwa 300 nm beziehungsweise 400 nm auf Bulk-niveau an. Das Sauerstoffsignal verläuft nahezu konstant über die gesamte Profiltiefe.

Beim Ausbau der Probe nach beendeter Langzeitmessung konnte, wie im entsprechenden Abschnitt der Leitfähigkeitsmessungen bereits beschrieben, ebenfalls ein kristalliner weißer Auswuchs aus der Probe durch die Maske beobachtet werden.

Die in Abbildung 5-91 dargestellte Strom-Zeit-Kennlinie zeigt eine betragsmäßig deutlich kleinere Gesamtstromstärke als in den zuvor beschriebenen Messungen.

Innerhalb der ersten zehn Stunden geht der Strom um 60 % zurück und scheint für den Rest der Messzeit eine Schwingung um den Wert -225 nA auszubilden. Ein Erliegen des Probenstroms ist nicht absehbar.

Daher erscheint es in Anbetracht der Strom-Zeit- und Tiefenprofil-Daten logisch zu sein, vom Aufbau einer teilweise den Transport im Glas blockierenden Schicht im Material (oder an dessen Grenzflächen) in den ersten zehn Stunden der Messung auszugehen. Dies könnte durch die Kristallisation von unter anderem Li_3PO_4 an der Vorderseite des Glases geschehen (Vergleich ^[173]). Durch die veränderten Materialeigenschaften ist der Li^+ -Transport im Glas allerdings offensichtlich nicht vollständig verhindert.

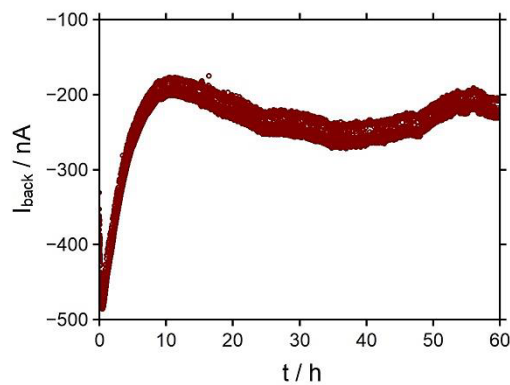


Abbildung 5-91: I-t-Verlauf für die Langzeitbestrahlung an der Probe $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$.

Es ist aus den vorliegenden Daten nicht möglich zu beurteilen, ob und wenn ja in welchem Maß hier O^+ am Transport teilnimmt. Eine Beteiligung von Sauerstoff am Transport im Glas kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, da gerade an der Rückseite das O^+ -Profil von allen anderen Signalverläufen abweicht.

Wie Scholze^[98] und Vogel^[99] in ihren Büchern über die Chemie von Gläsern schreiben, kann das $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$ -Glas der Gruppe der Invertgläser zugeordnet werden, da anteilig mehr Netzwerkandler als Netzwerkbildner eingesetzt wurde.^[124] Dadurch besitzt es im Vergleich zu den anderen Gläsern des Systems besondere Eigenschaften wie beispielsweise einen geringeren Einfluss der Netzwerkaufspaltung im Vergleich zur verfestigenden Wirkung der Netzwerkandler.

1999 wurden von KARTHIKEYAN et al.^[169] mit Hilfe von molekular dynamischen Berechnungen an Lithiumphosphatgläsern variierender Zusammensetzungen unterschiedliche P-O-Entfernungen identifiziert, die der Koordination von Phosphor mit BO und NBO zugeschrieben wird. Weiterhin konnten NBO-BO Konversionen ausgemacht werden, die in einem dynamischen Gleichgewicht der PO₄-Tetraeder resultieren. Dieses Klappen oder Schalten von Bindungen hat eine sehr geringe Aktivierungsenergie von 0.03 bis 0.05 eV.^[169]

Zwar sind die Sprünge der Lithiumionen nicht in besonderem Maße an dieses *bond flipping* (englisch für die Mesomerie von freien Elektronenpaaren) gebunden, allerdings existiert scheinbar eine Korrelation zwischen der Zahl an Li⁺, die an eine optimale Anzahl an NBO gebunden sind und der Anzahl der Li⁺ die aus ihren Plätzen in der Glasmatrix hüpfen.

Die zunehmende Depolymerisation der Glasmatrix mit variierendem Li⁺-Gehalt erfolgt KARTHIKEYAN et al. zufolge durch die Umwandlung von BO in NBO.^[169]

Lithiumionen koordinieren in Lithiumphosphatgläsern vier bis sechs Sauerstoffatome, von denen eine unbestimmte Anzahl NBO sind. Auf Grund von MAS-NMR Messungen wie unter anderem von Greaves^[170] 1995 kann eine dynamische (Neu-) Ausrichtung der NBO nicht mehr kategorisch ausgeschlossen werden.

Unter der Annahme einer Neuausrichtung der NBO im Glas könnte der Li⁺-Transport in Lithiumphosphatgläsern durch *NBO-BO-bond flipping* und den daraus folgenden coulombischen Störungen unterstützt werden.^[169] Diese Beteiligung der Sauerstoffatome im Glas könnte auch sich auch im Sauerstoffsignal der mittels ToF-SIMS aufgenommenen Tiefenprofile niederschlagen.

Die berechneten Flip-Frequenzen sind sehr hoch ($1.81 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ für ein Li₅₀P₅₀-Glas), allerdings liegen sie niedriger als Schwingungsfrequenzen. Die berechnete Aktivierungsenergie für einen Flip beträgt $E_{\text{act}} = 0.04 \text{ eV}$ und ist damit sehr viel kleiner als die Aktivierungsenergie für Li⁺-Sprünge. Eine Umgebung aus drei NBO scheint den MD-Simulationen zufolge energetisch optimal für ein Li⁺ zu sein, da diese NBOs die Li⁺ aus der Senke ihres Potentialtopfes herausheben, wodurch die Aktivierungsenergie für Sprünge herabgesetzt wird.^[169]

Zum Abschluss dieser Untersuchungen am Glassystem der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$ erfolgt eine Übersicht verschiedener Eigenschaften. Dazu sind zunächst in Tabelle 5-17 die bewegten Ladungsmengen der Leitfähigkeitsmessungen ($Q_{\text{ein,J-U}}$) und Langzeitbestrahlungen ($Q_{\text{ein,LT}}$) gegenüber gestellt. Die Ladungen wurden jeweils durch Integration der Strom-Zeit-Daten erhalten.

Für das Glas mit $x = 40$ mol-% sind zwei Werte für die durch Leitfähigkeitsmessungen bewegte Ladungsmenge erhalten worden. Dies entspricht den an entsprechender Stelle vorgestellten Daten für ein Glas mit 100 nm dicker Platinelektrode und aufgeklebter zwei mm dicker Kupferelektrode. Die entsprechenden Kennlinien sind in Anhang C in Abbildung 0-71 dargestellt. Für alle anderen Zusammensetzungen wurden die Leitfähigkeitsmessungen mit aufgeklebter Kupferelektrode durchgeführt. Diese Gegenüberstellung verdeutlicht noch einmal den Einfluss des Elektrodenmaterials auf die gemessenen Anteile des Ladungsträgertransports im Glas.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, dass die durch Elektronenbestrahlung während der Leitfähigkeitsmessungen in die Gläser eingetragene Ladung für die Gläser mit erhöhtem Lithiumanteil größer ausfällt als für die Gläser, in denen der Vanadiumanteil überwiegt.

Für die während der Langzeitbestrahlung eingetragene Ladungsmenge ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Allerdings sind hier die Beträge von Q_{ein} im Mittel deutlich höher als bei den Leitfähigkeitsmessungen. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da für die Langzeitbestrahlungen je eine konstante Spannung sowie eine erhöhte konstante Temperatur gewählt wurden.

Der Vergleich gleicher experimenteller Bedingungen aber verschiedener Probenzusammensetzungen liefert leider keine neuen Einsichten in die Eigenschaften des Glassystems. Daraus lässt sich schließen, dass im Gegensatz zu beispielsweise den Alkali-Calciumphosphatgläsern die Zusammensetzung an sich einen sehr großen Einfluss auf die Eigenschaften der Gläser dieses Glassystems hat.

Tabelle 5-17: Übersicht über die bewegten Ladungsmengen des Glassystems $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$.

Glas	$Q_{\text{ein,J-U}} / \text{mC}$	$Q_{\text{ein,LT}} / \text{mC}$	Datum
$\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$	-69.3	-15.028	03-2018
$\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$	x	-1.127×10^3	05-2017
$\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$	-250.9	-1.517×10^3	
$\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$	-823.7	-88.9	
$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$	-0.05	-1.48×10^3	03-2017
$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$	x	-3.1×10^3	05-2017
$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$	x	-2.69×10^3	03-2018
$\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$	-6.6×10^3	-2.85×10^3	
$\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$	-1.2×10^3	-5.61×10^3	
$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ ⁹	-3.5×10^3	-975.5	11-2016
$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ ¹⁰	-574.18	-1.7×10^3	03-2018
$\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$	-4.0	-53.45	

Im letzten Abschnitt werden Skizzen zur Visualisierung des Ladungstransports sowie Potentialverlaufdiagramme für die verschiedenen Gläser des Systems $\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$ vorgestellt. Für die Entwicklung der Potentialdiagramme wurde sich an [128] orientiert. Dafür wurden die Gläser in vier Gruppen eingeteilt, in denen repräsentativ für alle Gläser das entsprechende Verhalten skizziert wird. Die Gruppeneinteilung erfolgt folgendermaßen:

Gruppe 1: $x = 0 \text{ mol-\%}$

Gruppe 2: $0 < x \leq 25 \text{ mol-\%}$

Gruppe 3: $25 < x \leq 40 \text{ mol-\%}$

Gruppe 4: $x > 40 \text{ mol-\%}$

Für die Betrachtung wurde vereinfacht angenommen, dass sich das Glas wie ein Halbleiter verhält. Das System *Glas-Elektrode* kann daher als Halbleiter-Metall-Kontakt betrachtet werden. Inwiefern in diesem Glassystem Ladungstransport über Sauerstoff und das zuvor beschriebene *bond flipping* stattfindet, kann an dieser Stelle nicht abschließend beantwortet werden.

⁹ 100 nm Platin als Rückseitenelektrode

¹⁰ 2 mm dicke Kupferelektrode, geklebt

Für Gruppe 4 wurde die Möglichkeit dieses Transportweges mit eingezeichnet, für alle drei anderen Gruppen wurde darauf aus Übersichtsgründen verzichtet. Es wird aber davon ausgegangen, dass sich Sauerstoff in den anderen drei Gruppen ähnlich verhalten würde.

Abbildung 5-92 zeigt schematisch einen möglichen Transportweg von Elektronen durch das Glas ohne Lithiumanteil. Es ist zu beachten, dass obwohl halbleitende Eigenschaften wahrscheinlich sind, das Material amorph ist und daher keine (ideale) Kristallstruktur aufweist, so dass das Formulieren einer Bandstruktur sehr komplex ist. Die hier vorgeschlagenen Transportvorstellungen verzichten daher auf die Berechnung von Bändern.

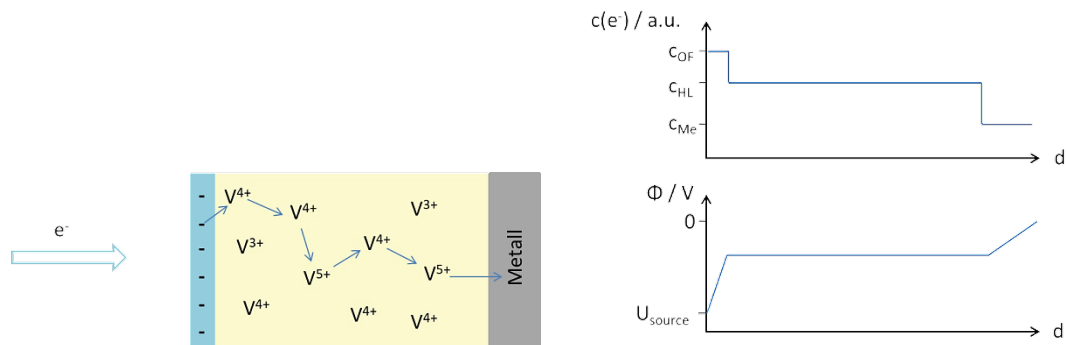


Abbildung 5-92: Leitung von Elektronen durch ein Glas der Zusammensetzung $x = 0$ mol-% (links) und daraus resultierende Elektronenkonzentration und Potentialverlauf im Glas (rechts).

Im rechten Teil der Abbildung 5-92 ist im oberen Teil des Diagramms die Elektronenkonzentration im Material nach Einschalten des Elektronenstrahls gezeigt. In der Oberflächenregion (OF) werden auf Grund der Bestrahlung kurzzeitig mehr Elektronen vorliegen als im Inneren des Glases (HL). Weiterhin wird im Metall (Me) eine andere Elektronenkonzentration vorliegen als im Glas. Das Potential sollte daher an beiden Grenzflächen abfallen. Wie das Verhältnis der beiden Potentialabfälle zueinander ist, wird durch die jeweiligen experimentellen Bedingungen beeinflusst.

Der Unterschied zu Gruppe 2 und 3 besteht nun darin, dass sich die Li^+ -Konzentration erhöht und die Anzahl verfügbarer V^{n+} -Zentren abnimmt (unterschiedlich starke Dotierung der Halbleiter). Dadurch werden ankommende Elektronen nicht mehr so schnell abtransportiert. Als Resultat nimmt die Dicke der elektronenangereicherten Oberflächenregion zu. Dies ist in Abbildung 5-93 sowie Abbildung 5-94 verdeutlicht.

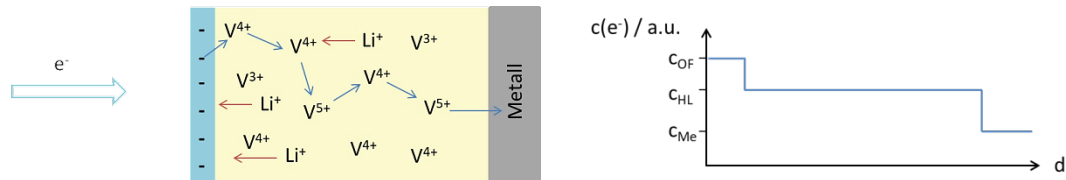


Abbildung 5-93: Leitung von Elektronen durch ein Glas der Gruppe 2 (links) und daraus resultierende Elektronenkonzentration im Glas (rechts).

Die dargestellten Pfeile zur Symbolisierung möglicher Ladungsbewegung in Abbildung 5-93 suggerieren auch den Aspekt der gegenseitigen Ladungsträgerbehinderung, wie es bei Gläsern der Gruppe 3 vermutet wurde. Da die Transportbewegungen entgegen gesetzte Richtungen aufweisen, sind Reaktionen von e^- und Li^+ miteinander auf dem Weg zu den jeweilig entgegengesetzten Grenzflächen nicht ausgeschlossen.

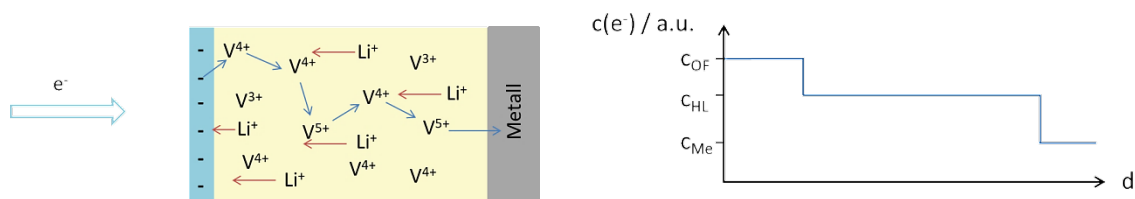


Abbildung 5-94: Leitung von Elektronen durch ein Glas der Gruppe 3 (links) und daraus resultierende Elektronenkonzentration im Glas (rechts).

Abbildung 5-95 zeigt die Transportvorstellung sowie die Elektronenkonzentration mit daraus resultierendem Potentialverlauf in einem Lithiumphosphatglas ohne Vanadiumanteil. Da bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben kein Hinweis auf die Ausbildung einer blockierenden, ladungsträgerarmen Schicht an der Rückseitenelektrode wie in 5.2 beschrieben gefunden wurde, wird davon ausgegangen, dass das Potential linear über die gesamte Probe abfällt (durchgezogene Linie).

Im Fall der Ausbildung einer solchen Schicht, würde sich die Potentialverteilung mit der Zeit verschieben (gestrichelte Linien). Details dazu sind in 5.2 und [15,16] aufgeführt.

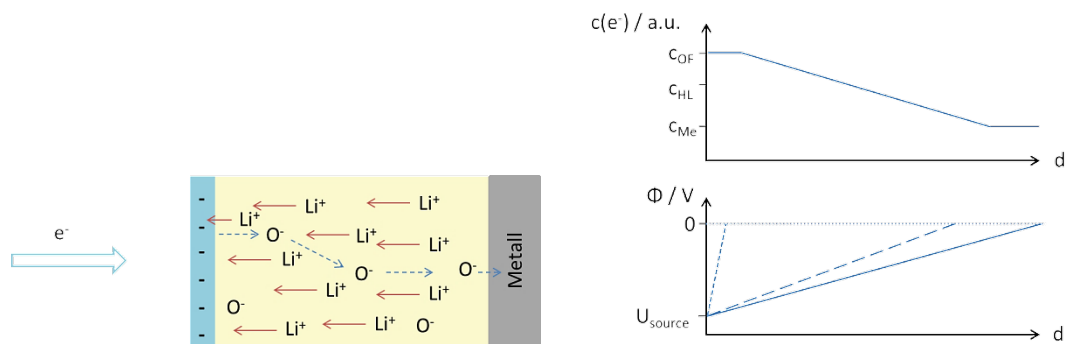


Abbildung 5-95: Leitung von Li^+ durch ein Glas der Zusammensetzung $x = 55$ mol-% (links) und daraus resultierende Elektronenkonzentration und Potentialverlauf im Glas (rechts).

5.4 Elektro-Diffusions-Profil in Alkali-Calciumphosphat-Gläsern

Ein weiteres Projekt, an dem im Rahmen der vorliegenden Dissertation gearbeitet wurde, beschäftigt sich mit dem Alkali-Calciumphosphat-Glassystem der allgemeinen Zusammensetzung $Y_xCa_{55-x}P_{45}$. Dabei bezeichnet Y eines der folgenden Alkaliionen: Na, K, Rb und Cs. An diesem Glassystem wurden in der Arbeitsgruppe WEITZEL bereits sehr detailliert Untersuchungen durchgeführt.^[1,5,7,8,11,13,14,157,158,268,271,272,351,396,397]

Daher sind sowohl die Synthese dieser Gläser^[13] als auch die Bestimmung der Leitfähigkeiten an anderer Stelle beschrieben.^[2,8,14,268,397]

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse aus der Staatsexamensarbeit von 2014^[398] kurz zusammengefasst und die daraus resultierenden Ergebnisse vorgestellt. Daran anschließend werden Messungen in Anlehnung an die Staatsexamensarbeit diskutiert. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit einer neuen Studie zu der Temperaturabhängigkeit von elektrochemischer und chemischer Diffusion in dem Glas der Zusammensetzung $Na_{25}Ca_{30}P_{45}$ ($Ca_{30}Na$).

Strukturveränderung durch (elektro-) diffusiven Ionenaustausch^[272]

Im Rahmen der von 2013 bis 2014 in der AG WEITZEL durchgeführten Staatsexamensarbeit wurden Langzeitbestrahlungen von $Na_{25}Ca_{30}P_{45}$, kurz $Ca_{30}Na$, mit K^+ unter der Betreuung von J. MARTIN durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, Zeit- und Feldabhängigkeiten des Ionentransports im Glas zu beschreiben. Dazu wurden vier Gläser der genannten Zusammensetzung synthetisiert und vorbereitet, so dass sie dann nach den in Tabelle 5-18 aufgeführten Parametern untersucht werden konnten. Die ToF-SIMS-Messungen an den Gläsern wurden bis Ende 2014 von J. ZAKEL aufgenommen.

Tabelle 5-18: Untersuchungsparameter für $Ca_{30}Na$ aus der Staatsexamensarbeit von 2014.

Dicke / μm	T / $^{\circ}C$	E / V/mm	t / h
224	80	150	120
253	100	300	120
404	80	300	120
898	100	150	120

In der ersten Phase der Dissertation 2015 wurden die ToF-SIMS-Messungen an einer dieser Proben wiederholt, mit dem Ziel, die Veränderungen der Konzentrations-Tiefenprofile seit 2013 mittels numerischer Simulation von M. SCHÄFER berechnen zu lassen.

Anhand der wiederholten ToF-SIMS-Messungen konnte beobachtet werden, dass die Veränderung der Glasmatrix durch den elektrodifusiven Kaliumioneneintrag (2013) charakteristische Signalverläufe der Intensitäten der PO_x -Spezies hervorruft, die sich mit der Zeit verändern (2015).

Der in verschiedenen Strukturmodellen zur Beschreibung des Ionentransports in Gläsern verwendete Begriff der Relaxation und Anpassung des Glasnetzwerks kann auf diese Art und Weise auch mit ToF-SIMS sichtbar gemacht werden. Diese Erkenntnis wurde 2017 im JPCC veröffentlicht.^[272] Bislang basieren diese Modellvorstellungen auf NMR-Untersuchungen.^[116,117,148,153–156,171,176,399,400]

Im Folgenden wird auf die wichtigsten Details der veröffentlichten Daten noch einmal genauer eingegangen. Dabei ist zu beachten, dass die Daten nach Gleichung 5-4 normiert wurden. In dieser Arbeit werden die entsprechenden Rohdaten dargestellt. Für die folgende Diskussion ist zunächst eine Begriffsklärung notwendig.

Elektrodiffusion (ED) beschreibt die Vorgänge in einer Probe, die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes hervorgerufen werden. In den hier vorgestellten Fällen wird das Feld in der Probe induziert, indem ein Ionenstrahl die Oberfläche der Probe ausleuchtet (Langzeitbestrahlung nach dem BIIT- / CAIT-Messprinzip). Die resultierenden Transport-Vorgänge werden durch die entstehenden Konzentrations- und Potentialgradienten in der Probe ausgelöst und mit dem in Gleichung 5-1 beschriebenen Zusammenhang erklärt. Die entsprechenden (Konzentrations-) Tiefenprofile werden auch als Elektrodifusionsprofile bezeichnet.

Chemische Diffusion (CD) hingegen beschreibt Vorgänge in einer Probe, die ausschließlich durch einen Konzentrationsgradienten in der Probe hervorgerufen werden. Es besteht dabei kein elektrisches Feld über das Probenmaterial. Die resultierenden Transportprozesse versuchen den Konzentrationsgradienten auszugleichen. Diese Prozesse werden durch die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung (Gleichung 5-15) beschrieben.

$$D_{ES} = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t}$$

Gleichung 5-15: EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

Im Rahmen der hier vorgestellten Messungen wird durch eine sich an die Elektrodifusion anschließende chemische Diffusion untersucht, inwieweit die Elektrodifusionsprozesse durch chemische Diffusion verändert werden. Dafür wird die Probe zunächst mittels BIIT einer Kaliumionen-Langzeitbestrahlung unterzogen und im ToF-SIMS das entstandene Tiefenprofil aufgenommen. Im Anschluss wird die gleiche Probe bei erhöhter Temperatur für eine gewisse Zeit t_2 gelagert.

Eine daran anschließende erneute ToF-SIMS-Profilierung ermöglicht den Zugang zu den Veränderungen der Probe durch chemische Diffusion. Dabei wird darauf geachtet, dass der zweite ToF-SIMS-Krater in die direkte Nachbarschaft des ersten Kraters gesetzt wird, um eine Vergleichbarkeit der Krater-Positionen zu garantieren.

Phosphatgläser bestehen, wie in 2.1 erklärt, aus einem Netzwerk verschieden verknüpfter PO_4 -Tetraeder. Die sogenannten Matrixsignale, die Signale für P^+ und O^+ , sollten demnach Änderungen der Verknüpfung des Netzwerks qualitativ indizieren können.

Wie in Abbildung 5-96 links dargestellt ist, weisen die Signale für P^+ , PO^+ , PO_2^+ , PO_3^+ und PO_4^+ nach dem Eintrag der Kaliumionen ein charakteristisches Verhalten auf.

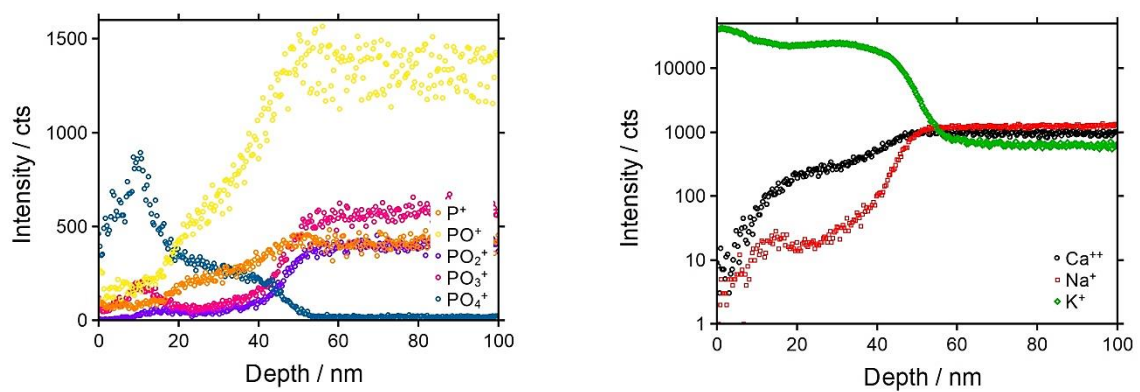


Abbildung 5-96: PO_x -Signale der Vorderseite des mit K^+ bestrahlten Ca_{30}Na Glases von 2013 (links) und das entsprechende Konzentrationstiefenprofil (rechts).^[272]

PO^+ weist zunächst einen Bereich niedriger Intensität von 0 bis etwa 20 nm auf und steigt danach über eine Tiefe von weiteren 20 nm auf Bulk-niveau an. Dieser Anstieg verläuft in zwei Stufen mit Wendestellen bei $d = 21$ nm und $d = 37$ nm.

Ergebnisse und Diskussion

P^+ verläuft bis etwa 50 nm flach ansteigend und erreicht bei 50 nm Bulk-niveau. Auch in diesem Verlauf sind zwei Wendestellen erkennbar, wieder bei $d = 21$ nm und $d = 37$ nm.

PO_2^+ und PO_3^+ verhalten sich sehr ähnlich, allerdings weist PO_3^+ bei etwa $d = 10$ nm ein lokales Maximum in der Intensität auf.

Über den Bereich von etwa 18 bis 40 nm durchlaufen beide Signale ein breites lokales Minimum und steigen dann über etwa 10 nm mit der gleichen Steigung auf Bulk-niveau an. Die Steigung ist dabei vergleichbar mit der von PO^+ .

PO_4^+ weist ein deutlich ausgeprägtes lokales Maximum bei $d = 10$ nm auf. Danach fällt es von 20 bis 40 nm etwas flacher und von 40 bis etwa 55 nm steil auf 0 cts ab.

Interessanterweise sind gewisse Verläufe der PO_x -Signale auch in den mobilen Ionen des Tiefenprofils in Abbildung 5-96 rechts wieder zu finden. Der Verlauf von Na^+ ähnelt sehr stark dem Verlauf von PO_2^+ und PO_3^+ , wohingegen das PO^+ -Signal Ähnlichkeiten mit dem Verlauf des Ca^{++} -Signals zeigt. Die normierten Profile befinden sich in Anhang D.

Daraus kann qualitativ auf Konnektivitäten im Netzwerk geschlossen werden, nämlich dass PO_2^- - und PO_3^- -Gruppen eher an Na^+ und PO^+ -Gruppen an Ca^+ / Ca^{++} binden oder deren Umgebung bilden. Diese Aussagen werden unterstützt durch NMR und MAS-NMR-Untersuchungen.^[154,155,171,176,399,400]

In Abbildung 5-96 fällt weiterhin auf, dass der Peak im PO_4^+ - und leicht im PO_3^+ -Signal mit einem Maximum im K^+ -Signal korreliert. Dies könnte darauf hinweisen, dass sich die Glasmatrix derart durch den K^+ -Eintrag verändert, dass zunächst nur / bevorzugt PO_4^+ -Gruppen ionisiert und daher im ToF-SIMS nachgewiesen werden können. PO_4^+ könnte daher als Indikator für eine drastische Veränderung des Netzwerks gesehen werden.

Die im Folgenden vorgestellten Profile werden alle auf diese Art und Weise ausgewertet. Es wird auf Verläufe der einzelnen PO_x^+ -Spezies und der mobilen Ionen geachtet und geschaut, ob sich Signalverläufe ähneln und welche Spezies mit welchem Ion korreliert. Mit Hilfe dieser Korrelationen können im Vergleich der verschiedenen Messungen qualitative Aussagen über die Verknüpfungen und die Änderung der Verknüpfungen im Glas nach elektrodiffusivem und diffusivem Transport getroffen werden.

Die Idee, ToF-SIMS-Profilen auf diese Art und Weise und in dieser Detailliertheit auszuwerten wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und stellt damit einen großen Neuheitswert dar.

Einschub: Diskussion Massensignale

An dieser Stelle ist es notwendig, einen kleinen Exkurs in die Massenspektren der ToF-SIMS-Messungen zu unternehmen. Da die Korrelation zwischen PO_4^+ und K^+ sehr deutlich war, musste ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem Peak, der für PO_4^+ gehalten wurde, nicht um eine Kaliumspezies handelt. Das kritische Masse-zu-Ladungsverhältnis liegt bei $m/z = 94.996$ amu. Tatsächlich ist in diesem Bereich eine Kaliumspezies nachweisbar: K_2OH^+ mit einem $m/z = 95.005$ amu.

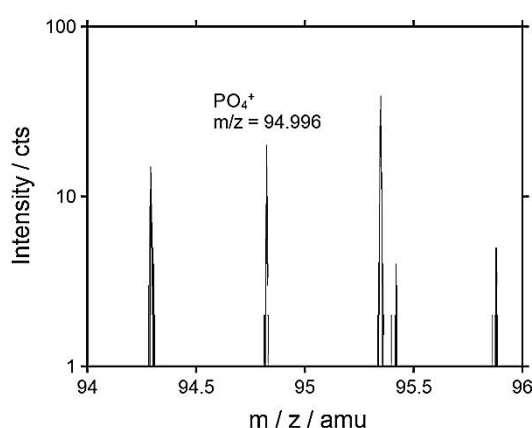


Abbildung 5-97: Ausschnitt aus den integrierten Massenspektren 2013 im Bereich von 94 bis 96 amu.

Abbildung 5-97 zeigt das resultierende Massenspektrum nachdem alle Massenspektren der ToF-SIMS-Messung integriert wurden. Der Peak zwischen 94.5 und 95 amu wird PO_4^+ zugeschrieben, da er links von 95 amu liegt. Allerdings ist an dieser Stelle die Grenze der Massenauflösung des ToF-SIMS erreicht.

Trotz einer nominell viel höheren Massenauflösung beträgt die Auflösung im Fall eines solchen Glases zwischen 6000 und 8000. Die Auflösung leidet dabei unter anderem darunter, dass mehr Elemente als nur die dominanten Bestandteile Na, Ca, P und O nachweisbar sind. Weitere Einflussfaktoren auf die Massenauflösung sind in 3.2 an entsprechender Stelle beschrieben.

Da es sich bei dem in Abbildung 5-97 gezeigten Massenspektrum um eine Integration über mehr als 1000 Massenspektren handelt, ist es auch interessant, sich den Verlauf der Peaks im m/z -Bereich zwischen 94 und 96 amu mit der Messzeit anzuschauen. Dafür wurden für die Untersuchung des Glases von 2013 Screenshots der Peak-Entwicklung aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5-98 für 65 Sputtersekunden (sps), 203 sps und nach Beenden der Messung von links nach rechts dargestellt.

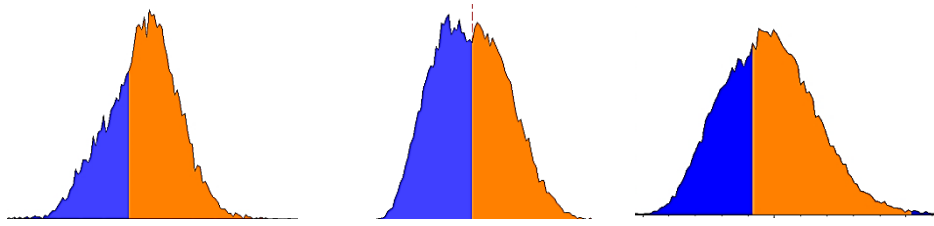


Abbildung 5-98: Peak-Entwicklung von links nach rechts: Nach 65 sps, 203 sps und nach Beenden der Messung.

Auffällig ist hierbei, dass nach 203 Sputtersekunden die Peak-Form der eines entstehenden Doppelpeaks ähnelt. Interessant ist auch, dass das Zentrum des Peaks erst nach Beenden der Messung mittig auf dem m/z -Verhältnis liegt, auf dem es erwartet wurde. Diese Beobachtungen bestätigen, dass sich die Ionisierungswahrscheinlichkeiten von Schicht zu Schicht im Glas verändern. Trotzdem kann eine Verwechslung des PO_4^+ -Peaks mit dem K_2OH^+ -Peak ausgeschlossen werden.

Im Vergleich zwischen den Messungen von 2013 und 2015 ist es auch interessant, die entsprechende kritische Stelle im Massenspektrum anzuschauen. Die entsprechenden Peaks sind in Abbildung 5-99 links für die Messung von 2013 und rechts für die Messung von 2015 dargestellt. Auch hier lässt sich eine deutliche Veränderung erkennen. Das Profil von 2015 weist nun eindeutig einen Doppelpeak auf, mit Zentralmassen bei etwa 94.96 amu und 95.01 amu.

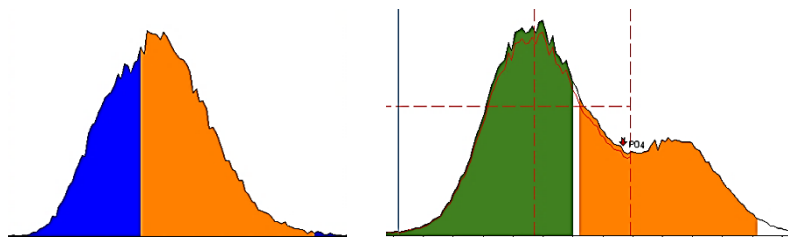


Abbildung 5-99: Peak-Entwicklung nach 2 Jahren. Links: PO_4^+ -Peak der Messung von 2013, rechts: PO_4^+ -Peak der Messung von 2015.

Auf Grund dieser Peak-Entwicklung erscheint es sinnvoll anzunehmen, dass K^+ in den zwei Jahren zwischen den ToF-SIMS-Messungen weiter in das Glas eingedrungen sein und dabei die Glasmatrix verändert haben muss.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass Masseninterferenzen der oben beschriebenen Art auch bei anderen Elementen auftreten. Daher wurde zusätzlich zu dem oben beschriebenen PO_4^+ auch bei den Elementen Na^+ (Interferenz zu LiO^+), Ca^+ (Interferenz zu KH^+), Na_2^+ (Interferenz zu $^{46}\text{Ti}^+$), PO^+ (Interferenz zu $^{47}\text{Ti}^+$), PO_2^+ (Interferenz zu NaCa^+ , Cu^+) und PO_3^+ (Interferenz zu NaCaO^+) darauf geachtet, die Peaks wie beschrieben eindeutig zu definieren und nur schlanke Peaks ohne Schulter oder Ortsveränderung mit der Zeit („Wandern“) für die Integration auszuwählen. Auch bei den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Glassystemen wurde sorgfältig und mit besten Wissen und Gewissen darauf geachtet, Masseninterferenzen zu identifizieren.

Aus diesem Grund werden im Folgenden die Signale von Na^+ und Na_2^+ , Ca^+ und Ca^{++} sowie $^{39}\text{K}^+$ und $^{41}\text{K}^+$ simultan als Stellvertreter für die entsprechenden Ionenspezies dargestellt. Die Notwendigkeit dafür erwächst aus den unterschiedlichen Detektionseffizienzen des ToF-SIMS. Verlaufen die Signale von Na^+ , Ca^+ oder $^{39}\text{K}^+$ in der Sättigung, werden (nach sorgfältiger Überprüfung wie oben beschrieben) die entsprechenden Stellvertreter gezeigt.

Weiter mit der Strukturveränderung durch (elektro-) diffusiven Ionenaustausch^[272]

Die Probe aus dem Jahr 2013 wurde bei Raumtemperatur verschlossen gelagert und 2015 erneut mittels ToF-SIMS untersucht. Die resultierenden Signalverläufe für die PO_x -Spezies sind in Abbildung 5-100 rechts im Vergleich zu dem Profil der PO_x -Signale von 2013 links dargestellt. Die entsprechenden normierten Daten befinden sich in Anhang D.

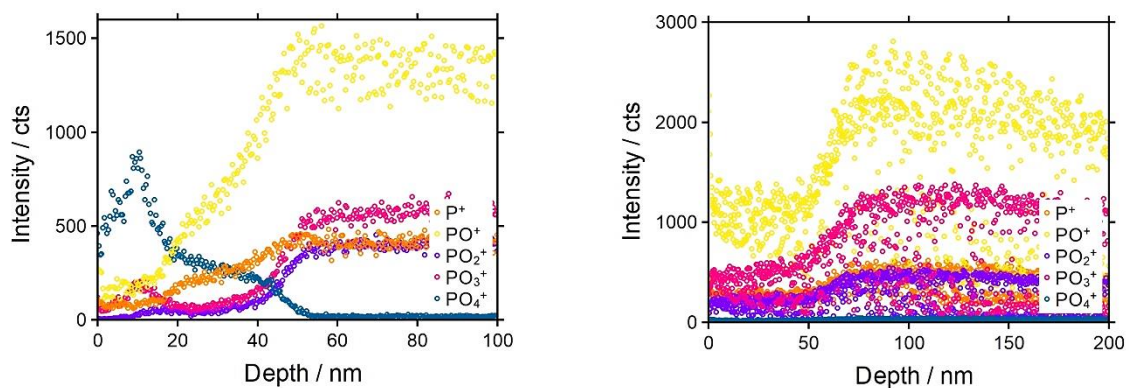


Abbildung 5-100: Rohdaten der PO_x -Signale der Vorderseite des mit K^+ bestrahlten Ca_{30}Na Glases von 2013 (links) und die entsprechenden neu aufgenommenen Daten von 2015 (rechts).^[272]

Ergebnisse und Diskussion

Das gesamte Profil von 2015 erscheint in den Signalintensitäten breiter als 2013. Besonders deutlich ist zu erkennen, dass die Signale für P^+ , PO^+ , PO_2^+ und PO_3^+ den gleichen Verlauf in unterschiedlicher Intensität aufweisen.

Der PO_4^{+} -Peak, der 2013 so markant in den ersten 20 nm zu erkennen war, ist in der Messung von 2015 nicht mehr auffindbar. Stattdessen verläuft das PO_4^{+} -Signal nahe 0 cts. Die Konzentrations-Tiefenprofile weisen im Vergleich ebenfalls deutliche Veränderungen mit der Zeit auf. Wie Abbildung 5-101 zeigt, ist das Niveau der Na^{+} - und Ca^{++} -Spezies im Vergleich zum Profil von 2013 deutlich erhöht und beide Spezies zeigen den gleichen Verlauf, der eine Stufe auf Bulkniveau bei etwa $d = 55$ nm aufweist.

Auch das K^{+} -Signal weist einen veränderten Verlauf auf. In den ersten etwa 55 nm ist ein breites Plateau zu erkennen. Der anschließende Abfall verläuft exponentiell. Die Diffusionskante von 2015 ist deutlich tiefer im Glas zu finden, als bei der Messung von 2013.

Wie in [272] beschrieben, konnten mit Hilfe numerischer Simulationen die Diffusionskoeffizienten von K^{+} , Na^{+} und Ca^{++} in den jeweiligen Proben bestimmt werden. Die entsprechenden Rechnungen wurden von M. SCHÄFER durchgeführt.

Im Fall des Elektrodifusionsprofils zeigt K^{+} einen konstanten Diffusionskoeffizienten während die Diffusionskoeffizienten von Na^{+} und Ca^{++} konzentrationsabhängig sind. Im Fall des Profils nach chemischer Diffusion stellt sich eine dazu inverse Situation dar. Hier ist der $D_{\text{CD}}(\text{K}^{+})$ konzentrationsabhängig und sowohl $D_{\text{CD}}(\text{Na}^{+})$ als auch $D_{\text{CD}}(\text{Ca}^{++})$ sind konstant.

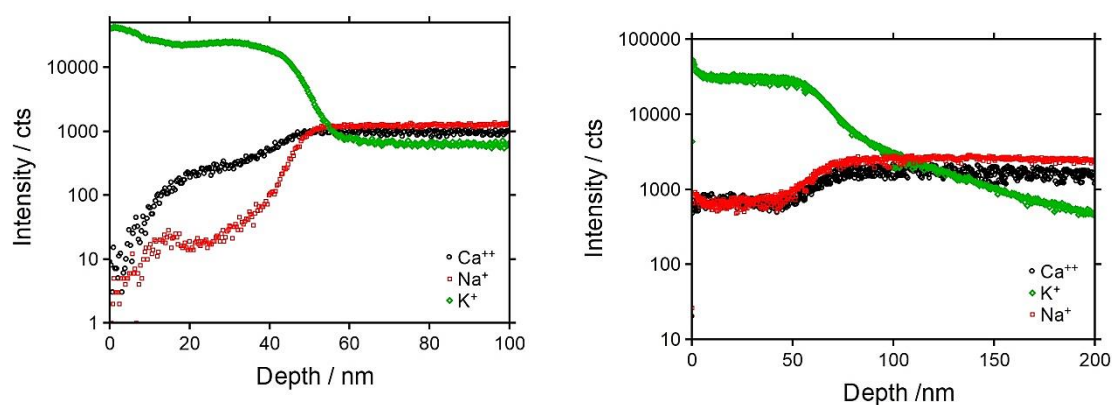


Abbildung 5-101: Konzentrations-Tiefenprofil der Probe von 2013 (links) und das erneut aufgenommene Profil von 2015 (rechts).

Dies lässt sich damit erklären, dass durch den K^{+} -Eintrag im Fall der Elektrodifusion, die Kaliumionen Na^{+} und Ca^{++} verdrängen und damit die Konzentration dieser beiden Ionensorten im vorderen Bereich des Profils immer weiter abnimmt.

Na^+ und Ca^{++} blockieren als Resultat die Diffusion der K^+ -Ionen weiter in das Glas hinein. Das Experiment ist demnach nicht empfindlich genug für einen hypothetisch höheren Wert von $D_{\text{ED}}(\text{K}^+)$.

Im Fall der chemischen Diffusion wird die Rückdiffusion von Na^+ und Ca^{++} durch die K^+ -Ionen blockiert, da diese die zuvor von Na^+ und Ca^{++} besetzten Stellen eingenommen haben. Daher ist das Experiment an dieser Stelle nicht empfindlich genug für hypothetisch niedrigere Werte für $D_{\text{CD}}(\text{Ca}^{++})$ und $D_{\text{CD}}(\text{Na}^+)$.

Weiterhin gilt für die Elektrodifffusion, dass $D_{\text{ED}}(\text{Ca}^{++}) < D_{\text{ED}}(\text{Na}^+)$, eine Beobachtung, die damit begründet wird, dass Calcium als zweiwertiges Ion im Netzwerk stärker gebunden und daher weniger mobil ist als Natrium.

Allerdings scheint diese Beschränkung im Fall der chemischen Diffusion nicht mehr zu gelten, denn hier kann $D_{\text{CD}}(\text{Na}^+) < D_{\text{CD}}(\text{Ca}^{++})$ beobachtet werden. In [272] wird dieser Sachverhalt damit begründet, dass durch die Elektrodifffusion Calciumionen in Plätze im Glasnetzwerk gezwängt werden, die energetisch weniger günstig sind. Sobald die Bestrahlung beendet ist, erfahren die Ca^{++} ausschließlich die Wirkung des Konzentrationsgradienten im Glas. Die Aktivierungsenergie für den Transport zurück in die energetisch günstigeren Plätze scheint demnach sehr viel kleiner zu sein als für den Transport aus diesen Stellen heraus.

Weiterführende Studien zur Staatsexamensarbeit

Zusätzlich zu der erneuten Profilierung einiger Proben aus der Staatsexamensarbeit, wurden 2015 auch Messungen in Anlehnung an die Staatsexamensarbeit durchgeführt, mit dem Ziel die Feld- und Temperaturabhängigkeit der Tiefenprofile auch im Hinblick auf ED und CD genauer beschreiben zu können.

300 V/mm - 80 °C

Dazu wurde zunächst ein von J. MARTIN 2013 hergestelltes Glas (Charge JM_03.04.13) verwendet. Die experimentellen Parameter wurden wie in der Staatsexamensarbeit gewählt mit einem Feld von $E = 300 \text{ V/mm}$ und einer Proben temperatur von $T = 80 \text{ °C}$. Als bestrahlendes Ion wurde Kalium gewählt. Um eventuelle Zeiteffekte entdecken zu können, wurde die Bestrahlungsdauer von 120 Stunden auf 240 Stunden erhöht (Elektrodiffusion).

Im Anschluss an die Bestrahlung wurde die Probe mittels ToF-SIMS untersucht und danach für 48 Stunden bei 80 °C in der Messkammer aufbewahrt (chemische Diffusion). Daran anschließend wurde eine erneute ToF-SIMS-Messung vorgenommen.

Bestrahlung mit Kaliumionen

Abbildung 5-102 zeigt die Konzentrations-Tiefenprofile für K^+ , Ca^{++} und Na_2^+ nach der Elektrodiffusion links und nach der chemischen Diffusion rechts.

Im Profil für die Elektrodiffusion ist die Ausprägung eines breiten K^+ -Plateaus über etwa 100 nm zu erkennen. Das Signal fällt dann zunächst steil über etwa 10 nm und anschließend flacher über knapp 300 nm ab. Das Natriumsignal fällt in den ersten 10 nm ab und steigt ab etwa 15 nm in zwei Stufen auf Bulkniveau an. Dieses wird bei etwa 100 nm erreicht. In den ersten 10 bis 15 nm verläuft das Ca^{++} -Signal nahe 0 cts und steigt dann steil innerhalb von 5 nm an. Der Anstieg auf Bulkniveau erfolgt über weitere 80 nm in einer zweiten Stufe.

Das Profil für die chemische Diffusion zeigt eine deutliche Veränderung des K^+ -Signals. Das breite Plateau ist hier aufgeteilt in ein lokales Maximum direkt bei 0 nm und einem breiteren lokalen Maximum bei etwa 70 nm. Der anschließende Abfall der Intensität erfolgt steiler und monoton.

Auch das Na-Signal weist Änderungen gegenüber der Elektrodiffusion auf. So ist der Bereich, in dem Na^+ vor dem eigentlichen Anstieg des Na-Signals zu finden ist, 10 nm breiter und der Anstieg auf Bulkniveau erfolgt nur noch in einer Stufe.

Das Calciumsignal ist das Signal, das am wenigsten Veränderungen aufweist, allerdings ist auch hier Ca in den ersten 10 nm des Profils zu finden, was im Profil der Elektrodifffusion nicht der Fall war.

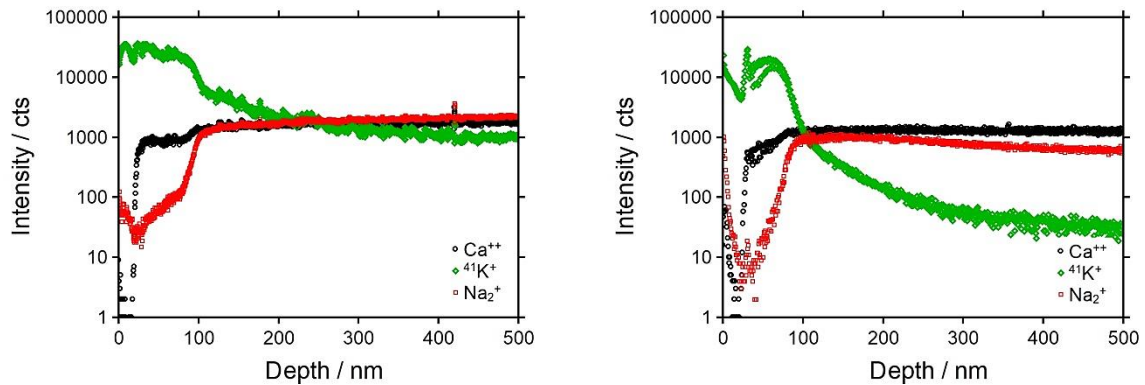


Abbildung 5-102: Profile für K^+ (grün), Na^+ (rot) und Ca^+ (schwarz) der weiterführenden Messung, links nach Elektrodifffusion für 240h bei 80 °C und rechts nach chemischer Diffusion für 48 h bei 80 °C.

Abbildung 5-103 enthält die entsprechenden Profile der PO_x -Spezies. Die Verläufe für P^+ und PO^+ im Profil der Elektrodifffusion sind unterschiedlich intensiv aber ansonsten einander sehr ähnlich: Der steile Anstieg auf Bulk-niveau erfolgt bei etwa 20 nm. Das Signal für PO_2^+ weist ebenfalls diese steile Kante auf, verläuft aber im Glas zweistufig auf Bulk-niveau. Der erste Wendepunkt liegt bei etwa $d = 20$ nm, der zweite bei etwa $d = 100$ nm. PO_3^+ verläuft im Glas ebenfalls durch die zwei Stufen wie PO_2^+ , zeigt aber im Bereich der ersten 20 nm eine leichte Erhöhung der Intensität. Das PO_4^+ -Signal durchläuft ein lokales Maximum in den ersten 5 bis 10 nm und ein weiteres zwischen 20 und 100 nm. Der Wendepunkt des exponentiell abfallenden Signals im Glasbulk liegt bei $d = 100$ nm wie der von PO_2^+ und PO_3^+ .

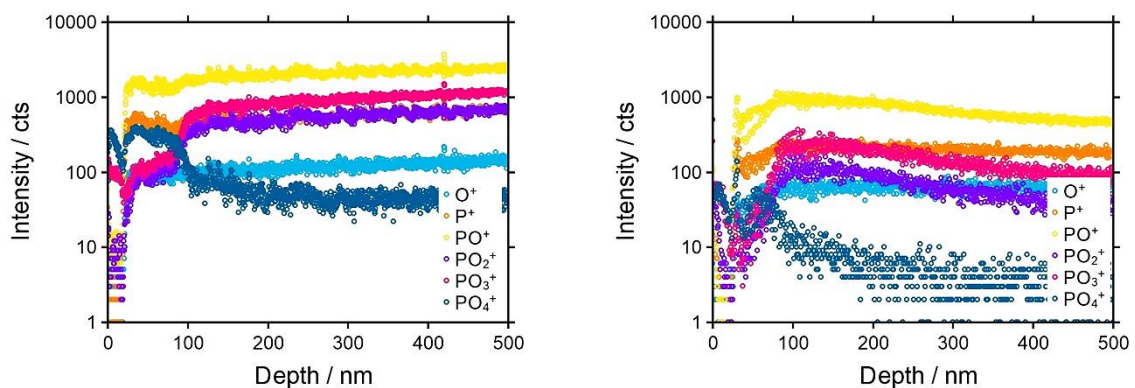


Abbildung 5-103: Profile der PO_x -Spezies für die weiterführenden Messung, links nach Elektrodifffusion für 240 h bei 80 °C und rechts nach chemischer Diffusion für 48 h bei 80 °C.

Für die chemische Diffusion zeigt sich auch hier ein Trend, wie in den Profilen von K^+ , Na^+ und Ca^{++} bereits beschrieben. Die Verläufe von P^+ und PO^+ sind weitestgehend unverändert, der zweistufige Verlauf von PO_2^+ und PO_3^+ im Glas ist einem einstufigen Verlauf gewichen und das PO_4^+ -Signal scheint insgesamt etwas breiter verschmiert zu verlaufen.

Die Strom-Zeit-Daten für Elektro- und chemische Diffusion befinden sich in Anhang D in Abbildung 0-74. Die bei der Elektrodifffusion bewegte Ladungsmenge liegt bei $Q_{ED} = 0.53 \text{ mC}$. Für die chemische Diffusion ergibt sich eine Ladungsmenge von $Q_{CD} = 0.07 \text{ mC}$.

In diesem Fall wurde sich gegen die in 3.1 beschriebene Normierung entschieden, da im Rahmen der Staatsexamensarbeit nicht abschließend geklärt werden konnte, welche Spezies im Glas mobil sind und welche Transportmechanismen hier eine Rolle spielen. Anstelle einer Normierung wurden daher für eine Hervorhebung der charakteristischen Stellen der Profile diese anhand des Intensitätsmaximums skaliert. Das geschah anhand von Gleichung 5-16:

$$\text{scal}(E) = \frac{I(E)}{I_{\max}(E)}$$

Gleichung 5-16: Skalierung der Intensitäten auf den Maximalwert.

Auf diese Art und Weise soll außerdem vermieden werden, dass durch die Skalierung Effekte im Profil einflussreicher aussehen als es die Rohdaten hergeben.

In Ergänzung zu den oben diskutierten Rohdaten zeigen die in Anhang D in Abbildung 0-75 dargestellten skalierten Profile die deutliche Ausprägung einer Doppelstufe im Ca-Signal bei ED, sowie eine Ca-leere Zone zwischen 0 und etwa 20 nm. Diese Zone ist auch bei CD wiederzufinden, die Doppelstufe ist dagegen nahezu verschwunden.

Das Na^+ -Signal bei ED weist eine Verdrängung über die ersten 100 nm sowie einen einstufigen Anstieg auf Bulkniveau auf. Für CD scheint Na in den ersten 5 nm angereichert, gefolgt von einer Na-leeren Zone bis etwa 100 nm Tiefe. Im Bulkbereich durchläuft das Na-Signal ein breites lokales Maximum von etwa 100 bis 350 nm Tiefe. K^+ zeigt einen breiten Peak im Bereich vom 0 bis 100 nm bei ED gefolgt von einem monotonen Abfall auf 0 cts bei einer Tiefe von etwa 300 nm. Für CD deuten sich im K^+ -Signal zwei lokale Maxima an, eines liegt bei 0 nm und eines bei etwa 90 nm. Der exponentielle Abfall auf 0 cts endet hier nach etwa 120 nm.

Im Vergleich mit dem Profil von 2013 fällt auf, dass die Diffusionskante nach 120 Stunden bei etwa 50 nm liegt, wohingegen sie nach 240 Stunden bei etwa 100 nm liegt. Die Verläufe der Ca^{++} - und Na^{+} -Signale sind schärfer und steiler als nach 120 Stunden zu beobachten. Die eingetragenen Ladungsmengen, die über die Integration des Rückseitenstroms nach der Zeit berechnet wurden, liegen nach 120 Stunden bei $Q = 4.69 \text{ mC}$ und nach 240 Stunden bei $Q = 0.53 \text{ mC}$. Weiterhin kann nach 120 Stunden noch keine Na-Anreicherung in den ersten Nanometern entdeckt werden.

Die Ergebnisse der weiterführenden Messung zeigen wie in [272] ein Aufstauen der K^{+} -Ionen im vorderen Bereich der Probe nach der chemischen Diffusion in Kombination mit einer leichten Veränderung im PO_4^{+} -Signal. Die Effekte sind allerdings weniger stark ausgeprägt als sie in [272] beschrieben wurden. Zusätzlich dazu konnten in den hier vorgestellten Daten eine Natrium- und Calcium-Anreicherung an der Vorderseite als Folge der chemischen Diffusion beobachtet werden.

Da im Fall der weiterführenden Messung die Temperatur für die chemische Diffusion etwa 60 K höher gewählt wurde als 2013, könnte es sein, dass die Aktivierungsenergie für den Transport von Na^{+} und Ca^{+} zurück in die ursprünglichen Plätze besser überwunden werden kann. Da K^{+} -Ionen, wie in [272] beschrieben, den Großteil der ursprünglichen Sites besetzt halten, werden die Na^{+} -Ionen und Ca^{+} -Ionen nur die Stellen besetzen können, die die niedrigsten Konzentrationen an K^{+} aufweisen. Das müssten die Stellen sein, die als letztes vom K^{+} -Strahl getroffen wurden - direkt an der Vorderseite. Die Verteilung der K^{+} -Ionen konzentriert sich damit auf einen schmalen etwa 50 nm breiten Streifen unterhalb der Glasoberfläche, eingerahmt von Na^{+} und Ca^{+} .

Dieser Vor- und Rücktransport der verschiedenen Ionen im Glas wirkt sich natürlich auf die Glasmatrix aus. Hinweise darauf, ab welcher Tiefe das Glas in seiner ursprünglichen Zusammensetzung vorliegt, könnten die Signale von P^{+} und PO^{+} liefern. Ihr steiler Anstieg wird gemeinhin als Glaskante bezeichnet, ein Begriff der suggeriert, dass vor diesem Anstieg kein Glas ist. Daher soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass das Glas dort beginnt, wo das erste PO_x -Signal detektiert werden kann. Im Fall der hier vorgestellten Messungen also jeweils ab Profilbeginn. Dass sich die Glaszusammensetzung mit der Tiefe ändert, ist daher eine logische Folge der Bestrahlung.

Es ist auffällig, dass das PO_4^+ -Signal immer bei K^+ -Eintrag eine besondere Form anzunehmen scheint und auch PO_2^+ und PO_3^+ weisen relativ oft einen Verlauf auf, der denen von Na^+ und / oder Ca^+ / Ca^{++} ähnelt. Auf diese Art und Weise kann durch die PO_x -Signale auf lokale Netzwerk-Verknüpfungen geschlossen werden. Auskunft über die konkret vorliegende Struktur wird aber nur mit Hilfe einer weiteren Untersuchungsmethode erlangt. Hier bietet sich, wie in der Literatur sehr verbreitet, *solid-state-P-NMR* an.

Ein weiterer Punkt, der an dieser Stelle angesprochen werden soll, bezieht sich auf die bewegte Ladungsmenge während der Elektrodiffusion. Im Vergleich zwischen der Messung von 2013 und der hier vorgestellten Wiederholungsmessung fällt auf, dass die bewegte Ladungsmenge 2013 einen Faktor 10 größer war.

Wie Abbildung 0-76 in Anhang D zu entnehmen ist, verlief der Rückseitenstrom während der Messung zwischen 12 und 10 nA. In der weiterführenden Messung war der Rückseitenstrom, wie ebenfalls Anhang D zu entnehmen ist, eine Größenordnung kleiner, da der verwendete Emitter keine höheren Ionenströme hergab. Das erklärt die unterschiedlich große eingetragene Ladungsmenge.

Allerdings war die Verfahrensweise in den Experimenten um 2013 so, dass während der Langzeitbestrahlung die Fokusspannung derart verändert wurde, dass der Rückseitenstrom möglichst nicht sinkt, sondern konstant bleibt. Dies wurde gemacht, um Schwankungen im emittierten Ionenstrom entgegenzuwirken. Die Frage, die sich an dieser Stelle (auch in Bezug auf die Diskussion von (nicht vollständig) blockierenden blockierenden Schichten in einer Probe wie in 5.2) stellt, ist, ob diese Herangehensweise nicht eventuell Proben spezifische Eigenschaften unterdrückt.

Daher wurde bei den Wiederholungsexperimenten in dieser Arbeit die Fokusspannung einmal zu Beginn des Experimentes eingestellt und danach unverändert gelassen.

300 V/mm - 100 °C

Für eine weitere an die Staatsexamensarbeit angelehnte Messung wurde ein 2015 neu synthetisiertes Glas der Zusammensetzung $\text{Na}_{25}\text{Ca}_{30}\text{P}_{45}$ verwendet. Die experimentellen Parameter wurden mit einem Feld von $E = 300 \text{ V/mm}$, einer Proben temperatur von $T = 100 \text{ °C}$, Kaliumionen als bestrahlende Spezies und einer Dauer von $t = 120$ Stunden wie in der Staatsexamensarbeit gewählt.

Im Anschluss an die Bestrahlung wurde die Probe mittels ToF-SIMS untersucht und danach für 48 Stunden bei 100 °C in der Messkammer bei einem Druck von $p = 10^{-6} \text{ mbar}$ gehalten. Daran anschließend wurde ebenfalls eine ToF-SIMS-Messung vorgenommen, um Auskunft über chemische Diffusionsprozesse zu erhalten.

Im Unterschied zu den Staatsexamensmessungen wurde die Glasprobe in diesem Experiment nicht auf einen zwei Millimeter dicken Kupferträger geklebt sondern mit einer aufgesputterten 100 nm dicken Platinelektrode versehen. Das Experiment wurde zusätzlich mit einer frischen Probe und 100 nm gesputterter Platinelektrode unter Elektronenbestrahlung durchgeführt.

Kaliumionenbestrahlung

Die ToF-SIMS-Messungen, die im Anschluss an die Elektrodifusion von der Vorderseite der Probe aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5-104 auf der linken Seite dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt das Tiefenprofil der Vorderseite der Probe nach der 48-stündigen chemischen Diffusion bei 100 °C .

Nach der Elektrodifusion ist ein deutlich ausgeprägter Peak im Kalium-Signal in den ersten 10 nm der Probe zu erkennen, gefolgt von einem exponentiellen Abfall über etwa 90 nm . Über die folgenden knapp 300 nm verläuft das K^+ -Signal dann durch ein Plateau, um im Bereich von 380 nm bis 400 nm erneut abzufallen. Die Signale von Na^+ und Ca^+ zeigen keine deutlichen Spuren einer Verdrängung. Dennoch erreicht das Na^+ -Signal erst bei einer Tiefe von etwa 40 nm das Bulk-niveau. Für das Ca^+ -Signal wird das Bulk-niveau bereits nach etwa 10 nm erreicht.

Interessanterweise weist das Kalium-Signal nach der chemischen Diffusion immer noch das stufenartige Verhalten auf, allerdings sind diese weniger tief. Der exponentielle Abfall erfolgt über die ersten ca. 50 nm. Das erste Plateau verläuft von einer Tiefe von 60 nm bis etwa 160 nm, der zweite Abfall liegt in einem Bereich von 160 bis 200 nm. Im Anschluss fällt die Signalintensität exponentiell ab. Auch hier weisen die Signale von Natrium und Calcium keine Besonderheiten auf. Im Vergleich zur Elektrodifffusion scheinen sie kaum verändert.

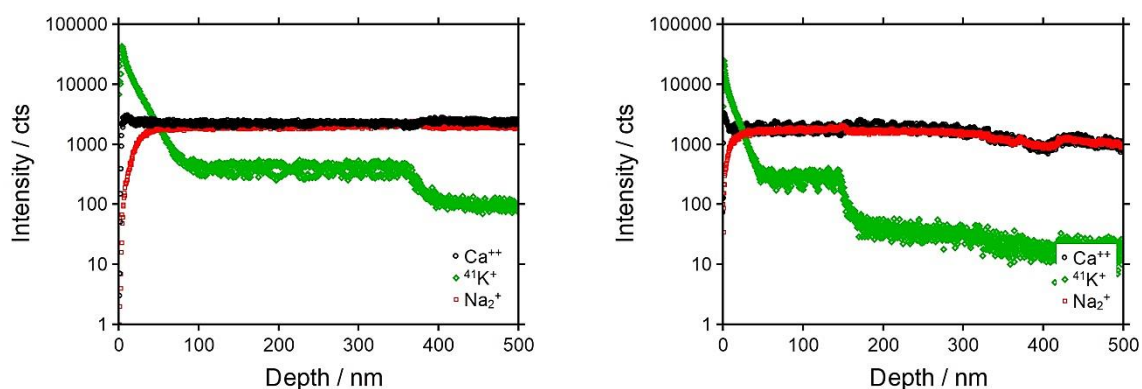


Abbildung 5-104: Vorderseite der Probe nach ED links und nach CD rechts für ein Feld von 300 V/mm und eine Probentemperatur von 100 °C.

In Abbildung 0-77 im Anhang D sind die Profile der entsprechenden PO_x -Signale der Vorderseite nach ED und CD dargestellt. Hier weisen in beiden Fällen P^+ und PO^+ einen sehr ähnlichen Verlauf auf, mit einer leichten Intensitätserhöhung in den ersten 20 nm und einem konstanten Profilverlauf für die restliche Tiefe. PO_2^+ und PO_3^+ verhalten sich ebenfalls sehr ähnlich und erinnern in ihren Verläufen an den Verlauf von Na^+ . Das PO_4^+ -Signal sticht hier insofern hervor als dass es über die ersten knapp 100 nm im Profil für ED eine erhöhte Signalintensität aufweist, die von 0 bis 100 nm nahezu linear auf ein konstantes Niveau abfällt. Dieser Verlauf ist im Profil für die chemische Diffusion sehr ähnlich, hier fällt das Signal allerdings über einen Bereich von 0 bis 50 nm ab.

Ebenfalls im Anhang D in der Abbildung 0-78 ist die Strom-Zeit-Kurve für die Elektrodifffusion dargestellt. In dieser ist ein exponentieller Rückgang des Stroms von 3 nA zu Beginn auf etwa 1.2 nA nach 20 h zu erkennen. Auf diesem Niveau bleibt der Strom für den Rest der Messzeit. Die insgesamt bewegte Ladungsmenge beträgt $Q = 0.56 \text{ mC}$.

Abbildung 5-105 enthält die Profile der Probenrückseite für die Elektrodifffusion links und die chemische Diffusion rechts. Nach der Elektrodifffusion weist das Na^+ -Signal in einem etwa 200 nm tiefen Bereich eine Verdrängung auf. Danach erfolgt ein steiler Anstieg über einen Bereich von etwa 50 nm, worauf ein weiterer Anstieg des Signals über einen Bereich von etwa 1700 nm erfolgt. Das Calcium-Signal zeigt ebenfalls deutliche Auswirkungen einer Verdrängung. Hier ist erst ab einer Tiefe von etwa 600 nm ein Anstieg des Signals zu verzeichnen. Dieser verläuft flacher als der von Na, konkav gekrümmt und monoton bis zu einer Tiefe von etwa 2000 nm. Anschließend steigt es noch flacher auf Bulkniveau an. Das K^+ -Signal ist über die gesamte Tiefe zu detektieren, allerdings mit einem beinahe konstanten Signalverlauf.

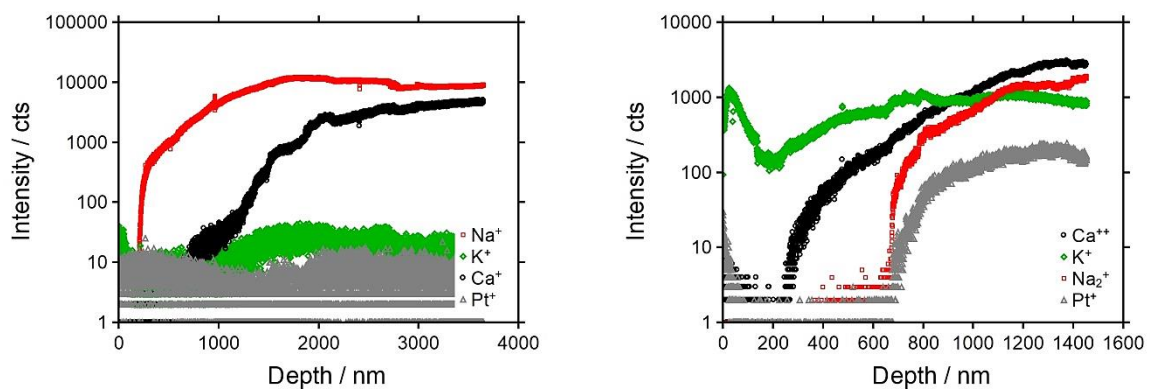


Abbildung 5-105: Rückseite der Probe nach ED links und nach CD rechts für ein Feld von 300 V/mm und eine Probentemperatur von 100 °C.

Im Vergleich dazu weist das Profil der Rückseite nach der chemischen Diffusion ein ganz anderes Bild auf. Die Natrium entleerte Zone reicht hier bis zu einer Tiefe von 600 nm, wohingegen das Ca-Signal bereits nach 200 nm ansteigt. Der Verlauf des Natrium-Signals im Profil der chemischen Diffusion (rechts) ist ähnlich dem des Na^+ -Signals im Elektrodifffusionsprofil (links). Der Verlauf des Calcium-Signals weist dagegen eine andere Krümmung auf und erreicht bereits bei einer Tiefe von 1400 nm das Bulkniveau. Das K^+ -Signal zeigt in diesem Profil eine deutliche Anreicherung in den ersten 200 nm des Profils sowie einen Anstieg auf Bulkniveau, nachdem es bei 200 nm ein lokales Minimum durchlaufen hat.

Dass an der Rückseite eine stärkere Veränderung der Glasmatrix stattgefunden haben muss, bestätigen auch die Profile der PO_x -Spezies, die in Abbildung 5-106 links für die Elektrodiffusion und rechts für die chemische Diffusion dargestellt sind. Nach der Elektrodiffusion ist ein über 2000 nm dominantes P^+ -Signal zu erkennen, das bei einer Tiefe von etwa 2500 nm auf Bulkbereich abfällt. PO^+ weist einen Bereich erhöhter Intensität in den ersten 100 nm auf, fällt dann bis zu einer Tiefe von etwa 1800 nm exponentiell ab, durchläuft ein lokales Minimum und steigt dann auf Bulkniveau an. Die übrigen PO_x^+ -Signale fallen bis zu einer Tiefe von etwa 1800 nm leicht ab und weisen bei $d = 2000$ nm eine Kante auf, die an eine Glaskante erinnert.

Im Gegensatz dazu ist im Profil der chemischen Diffusion erkennbar, dass P^+ über die ersten 200 nm des Profils exponentiell abfällt und anschließend konstant verläuft. PO^+ steigt erst ab einer Tiefe von 700 nm an und fällt über die folgenden 700 nm wieder ab. PO_2^+ und PO_3^+ weisen in den ersten 100 nm des Profils ebenfalls einen exponentiellen Abfall wie P^+ auf, steigen aber ab 100 nm bis zu einer Tiefe von 700 nm flach und danach steil auf Bulkniveau an. Das PO_4^+ -Signal verhält sich unauffällig, indem es ab einer Tiefe von 700 nm monoton auf Bulkniveau ansteigt.

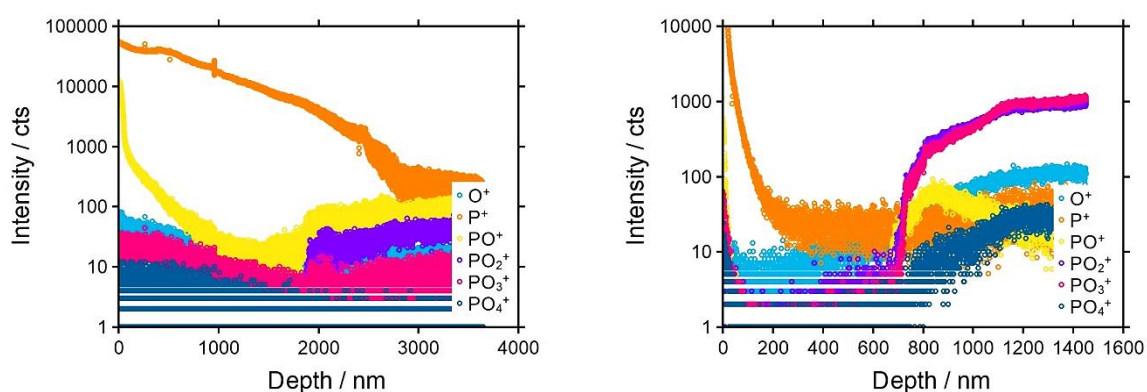


Abbildung 5-106: PO_x -Spezies an der Rückseite der Probe nach ED links und nach CD rechts.

Die hier vorgestellte Wiederholungsmessung unterscheidet sich von den bisher diskutierten Messungen an diesem Glassystem, da hier für eine Fremdionen-Bestrahlung Einblicke in die Vorgänge an der Rückseite möglich sind. Fremdionenbestrahlungen mit aufgesputterter dünner Rückseitenelektrode sind nach Wissen des Autors an diesem Glassystem zuvor noch nicht durchgeführt worden.

Im Vergleich zur entsprechenden Messung von 2013, die in Anhang D in Abbildung 0-79 dargestellt ist, fällt auf, dass der K^+ -Eintrag an der Vorderseite des Glases dort einen ganz anderen Profilverlauf aufweist. Nach einem etwa 300 nm breiten Plateau folgt die Diffusionskante und ein exponentieller Abfall über die restliche Profiltiefe.

Na^+ und Ca^+ weisen eine stufenweise Verdrängung über die ersten 300 nm auf und erreichen danach Bulkniveau. Diese Verläufe sind auch in den PO_x -Signalen erkennbar: PO_4^+ verhält sich wie K^+ während PO_2^+ sowie PO_3^+ in ihrer Form wie die Signale von Na^+ und Ca^+ verlaufen. Dies wurde bereits im Abschnitt der Wiederholungsmessung bei 80 °C diskutiert.

Im Gegensatz dazu verläuft bei der Wiederholungsmessung das K^+ -Signal stufenweise und sowohl Na^+ als auch Ca^+ weisen so gut wie keine Verdrängung auf. Im Ca^+ -Signal des ED-Profiles ist sogar stattdessen eine leichte Erhöhung der Intensität in den ersten 10 nm zu erkennen. Die PO_x -Signale verhalten sich auch unauffällig, PO_4^+ zeigt auch hier ein Verhalten, dass an dem Verlauf von K^+ orientiert ist. Allerdings bildet es keinerlei Stufen im Verlauf aus, sondern weist lediglich den exponentiellen Abfall über die ersten 50 nm bei der ED auf. Die CD ruft eine Aufstauung des K^+ -Eintrags im vorderen Bereich der Probe hervor, von der die Form des Signalverlaufs aber unberührt bleibt.

Um die Wiederholungsmessung vollständig verstehen zu können, ist es notwendig, die Rückseitenprofile zu diskutieren. Sowohl Na^+ als auch Ca^+ weisen hier deutliche Verdrängungszonen auf, die durch die chemische Diffusion noch intensiver ausgeprägt werden. Zusätzlich dazu ist eine K^+ -Anreicherung nach der Elektrodifusion zu erahnen und nach der chemischen Diffusion deutlich zu erkennen.

Das P^+ -Signal von ED und CD weist eine gegensätzliche Krümmung auf, die im Fall der chemischen Diffusion auf eine langsam einsetzende Zersetzung des Glases an der Rückseite hindeutet (Vergleiche hierzu 5.3).

Unter Zuhilfenahme der Strom-Zeit-Kennlinie der Wiederholungsmessung, in der ein exponentieller Abfall des Stroms in den ersten 20 Stunden der Messung verzeichnet wird, könnten die geschilderten Vorgänge auf die Ausbildung teilweise blockierender Zonen an den Grenzflächen des Glases zurückgeführt werden.

Unter der Annahme, dass bis auf die Art der Rückseitenelektrode die Messungen von 2013 und ihre Wiederholung gleich verlaufen sind, bedeutet das, dass die Ausprägung eines breiten Plateaus im Signal des eingetragenen Ions auf eine Eigenschaft der zwei mm dicken Kupferelektrode zurückzuführen ist. Umgekehrt heißt es, dass die Ausprägung eines stufenartigen Signalverlaufs unter deutlicher Verdrängung von Na^+ und Ca^+ an der Rückseite auf Eigenschaften der 100 nm dünnen Platinelektrode beruhen.

Die Ausbildung eines breiten Plateaus im K^+ -Signal bei Verwendung der dicken Kupferelektrode deutet auf eine hohe Konzentration an K^+ im oberflächennahen Bereich des Glases hin. Vermutlich ist es für die K^+ energetisch nicht günstig, sich weiter im Glas zu verteilen, auch auf Grund dessen, dass die durch den K^+ -Eintrag verdrängten Na^+ und Ca^+ die Kaliumionen am weiteren (tieferen) Eindringen in das Glas hindern, da dort die lokale Konzentration an Na^+ und Ca^+ bereits sehr hoch ist.^[272]

Dahingegen scheint die Platinelektrode im Glas derartige Bedingungen hervorzurufen, dass sich die K^+ -Ionen im gesamten Glas verteilen können. Dadurch ist die Verdrängung von Na^+ und Ca^+ an der Vorderseite nicht in der Intensität notwendig, wie unter Verwendung dickerer Elektroden.

Im Bereich der Rückseite wirkt es im skalierten Tiefenprofil, das in Abbildung 0-80 in Anhang D dargestellt ist, so als ob die Ca^+ -Ionen über einen Bereich von knapp 2000 nm und die Na^+ -Ionen über einen Bereich von etwa 500 nm verdrängt sind. Die K^+ -Ionen sind dagegen an der Oberfläche angereichert. Ihr Profil verläuft über eine Tiefe von 1000 nm konstant und steigt dann an. Diese Beobachtungen spiegeln sich auch in den 2D- und 3D-Intensitätsverteilungen wieder, die in den Abbildungen 0-82 und 0-83 in Anhang D dargestellt sind.

Die Tiefenskalierung erinnert sehr an das in 5.2 diskutierte Tiefenprofil des D263T-Glases, bei dem die aufgesputterte Rückseitenelektrode aus Kupfer bestand. Dort wurde argumentiert, dass Cu^+ als dritte mobile Ionenspezies in das Glas übergeht und daher das Profil so stark verändert aussieht.

Im Fall der hier vorgestellten Wiederholungsmessung gibt es keine Hinweise auf mobile Pt^+ -Ionen. Stattdessen ist vielmehr K^+ die dritte mobile Ionensorte, die sich durch das ganze Glas bewegt und an den Grenzflächen neue Effekte hervorruft.

Ergebnisse und Diskussion

Das Interessante dabei ist, dass der Diffusionskoeffizient von Na^+ bei den bisherigen Simulationen größer war als $D(\text{K}^+)$ und dass weiterhin Na^+ das edlere von beiden Alkalimetallionen ist. Daher wäre zu erwarten gewesen, dass Na^+ durch die Elektrode hindurch wandert und sich an der Rückseite der Probe ablagert.

Vielleicht ist Na^+ aber als natives Ion durch die Bindung an das Netzwerk und die korrelierte Bewegung mit Ca^+ in seiner Mobilität eingeschränkt, so dass K^+ bevorzugt transportiert wird. Wie in ^[10] beschrieben wurde, ist es auch hier denkbar, dass sich in den ersten 20 Stunden der Messung K^+ -Kanäle im Glas und durch die Elektrode hindurch ausbilden. Dies würde zum einen den Rückgang des Stromes in den ersten 20 Stunden erklären und zum anderen, dass dieser den Rest der Messzeit konstant verläuft.

Eine weitere Erklärung für die Unterschiede zwischen den Messungen aus der Staatsexamensarbeit und den hier vorgestellten Wiederholungsmessungen besteht darin, dass die 2015 neu synthetisierten Gläser eine andere Konnektivität aufweisen könnten, als die Gläser von 2013. Somit wäre nicht von vorneherein klar, dass die gleichen Transportprozesse ablaufen müssen. Vor allem die fehlende Verdrängung von Natrium- und Calciumionen im Experiment von 2015 könnte darauf zurück zu führen sein.

Elektronenbestrahlung

Die mittels Elektronenbestrahlung untersuchte Probe wurde ebenfalls 2015 neu synthetisiert und mit einer 100 nm dicken Platinelektrode besputtert. Die experimentellen Parameter wurden analog zur Staatsexamensarbeit gewählt mit einem Feld von $E = -300 \text{ V/mm}$, einer Probertemperatur von $T = 100 \text{ °C}$ und für eine Dauer $t = 120 \text{ h}$.

Die erhaltenen Elektrodifusionsprofile für die Vorder- und Rückseite sind in Abbildung 5-107 dargestellt. Die Glaskante der Vorderseite liegt klar erkennbar bei etwa 250 nm. Im Bereich vor dem Glas ist eine natriumreiche Zone zu finden. Das Calcium-Signal verhält sich wie die im Anhang D in Abbildung 0-84 dargestellten PO_x -Signale, indem es bei etwa 250 nm einen steilen Anstieg auf Bulkniveau aufweist und für die restliche Tiefe konstant verläuft.

Auch auf der Rückseite ist der Anstieg auf Bulkniveau klar zu erkennen. Dieser liegt für Na^+ , Ca^{++} sowie die PO_x -Signale, die im Anhang D in Abbildung 0-85 dargestellt sind, bei etwa 500 nm. Das Platin-Signal der Elektrode ist leider über den gesamten Bereich des Profils konstant bei etwa 50 cts, so dass keine Aussage über etwaige Elektrodeneffekte getroffen werden kann. Das Rückseitenprofil weist einen 500 nm tiefen „leeren“ Bereich auf.

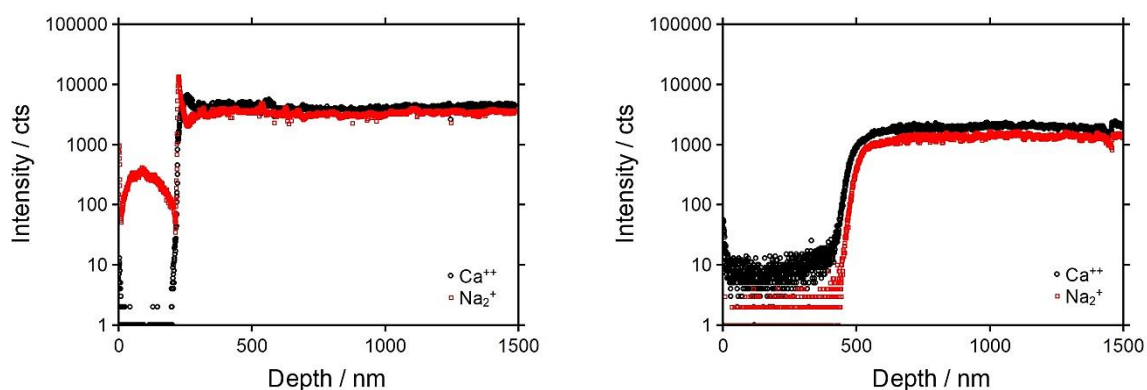


Abbildung 5-107: Elektrodifusionsprofile der Vorder- (links) und Rückseite (rechts) der mit Elektronen bestrahlten Ca_{30}Na -Probe.

Die in Abbildung 0-86 im Anhang D dargestellten Strom-Zeit-Daten zeigen einen betragsmäßig hohen Rückseitenstrom von $-16 \mu\text{A}$ in den ersten 2 Stunden. Der Strom geht danach steil auf einen Wert um $-10 \mu\text{A}$ zurück. Bis etwa 90 h Messzeit verläuft die Stromkurve konstant, bevor er wieder betragsmäßig zurückgeht. Die bewegte Ladungsmenge beträgt $Q = -3.4 \text{ C}$. Damit ist die bewegte Ladungsmenge hier eine Größenordnung größer als im Fall der Probe mit aufgeklebter Rückseitenelektrode.

Auch im Vergleich der beiden mit Elektronen bestrahlten Proben ist ein deutlicher Unterschied zwischen massiver zwei mm dicker Kupferelektrode und aufgesputterter 100 nm dünner Platinelektrode zu erkennen.

Die eingetragene Ladungsmenge unterscheidet sich um eine Größenordnung, da der durch die Probe fließende Strom im Fall der dünnen Elektrode betragsmäßig deutlich erhöht war.

Für die dünne Platinelektrode ist an der Vorderseite des Glases eine etwa 250 nm dicke Natrium angereicherte Zone zu erkennen. Diese befindet sich, den PO_x -Signalen nach zu urteilen noch vor der Glaskante. Damit wurde durch die Anlagerung der Elektronen auf der Vorderseite Na^+ aus dem Glas heraus gezogen. Die Rückseite zeigt dagegen einen klaren monotonen Anstieg von Na^+ und Ca^+ nach dem Elektrodenbereich in den ersten 500 nm des Profils. Es gibt hier keinerlei Hinweise auf ein mögliches drittes mobiles Ion in diesem Glas. Die Annahme einer konstanten Sputterraten zur Tiefenskalierung ist für die Rückseitenprofile im hier beschriebenen Fall nicht ausreichend, da sie nicht die aufgetragene Elektrodendicke von 100 nm liefert.

Im Fall der Kupferelektrode ist an der Glasvorderseite eine Verdrängung von Na^+ und Ca^+ in das Glas hinein zu erkennen. Auch die PO_x -Signale folgen dem Trend der beiden Alkaliionen. Daher ist es offensichtlich durch die Wahl der Elektrode beeinflussbar, ob aus dem Glas Ionen heraus gezogen werden oder nicht.

Die Frage, ob in den oberflächennahen Bereichen, wie in 5.3 diskutiert, ein Elektret entstanden ist, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Die Strom-Zeit-Kennlinien deuten allerdings darauf hin, dass durch die Probe mit der dünnen Elektrode Elektronen transportiert wurden. Dies erklärt die hohen Beträge des Rückseitenstroms. Der Transport kann wie in [169] erklärt wird, über die freien Orbitale des Sauerstoffs und die mesomeren Grenzstrukturen des PO_x -Netzwerks realisiert werden. Als Langzeitfolge der Elektronenbestrahlung kann die Na-Anreicherung auf der Vorderseite verstanden werden.

Die Ausbildung einer immer dickeren natriumreichen Schicht auf dem Glas führt zum betragsmäßigen Rückgang des Rückseitenstromes mit der Zeit.

Studie zur Temperaturabhängigkeit von Elektrodifffusion (ED) und chemischer Diffusion (CD) am Beispiel der Ca₃₀Na-Gläser

Eine weitere an die Studien aus der Staatsexamensarbeit anknüpfende Untersuchung umfasst die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für die chemische und Elektrodifffusion.

Für diese Untersuchungen wurden neue Ca₃₀Na-Gläser hergestellt und diese mit K⁺ bei jeweils gleichen Bedingungen einer Langzeitbestrahlung unterzogen. Details zu der Probenpräparation werden in 3.6 ausführlich geschildert. In Tabelle 5-19 ist ein Überblick über die Proben und Messbedingungen gegeben.

Die Langzeitbestrahlungen sollten so durchgeführt werden, dass eine Ladungsmenge von $Q_K = 5 \text{ mC}$ eingetragen wird. Die Realisierung dieser Forderung stellte sich aus verschiedenen Gründen als kompliziert heraus, so dass die bewegte Ladungsmenge zwischen den vier im Folgenden vorgestellten Messungen teilweise stark variiert.

Im Anschluss an die Langzeitbestrahlung wurden ToF-SIMS-Aufnahmen der Probe erstellt und die Probe danach für $t_2 = 48 \text{ h}$ bei einer je nach Probe unterschiedlichen aber über den Zeitraum t_2 konstanten Temperatur T_2 geheizt. Anschließend wurden wieder ToF-SIMS-Profile aufgenommen.

Tabelle 5-19: Messparameter für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten.

Nr.	Probe	M ⁺	T ₁ / °C	U _{source} / V	T ₂ / °C	E / V/mm
1	Ca ₃₀ Na	K ⁺	160	103	160	300
2	Ca ₃₀ Na	K ⁺	160	107.1	140	300
3	Ca ₃₀ Na	K ⁺	160	117.3	120	300
4	Ca ₃₀ Na	K ⁺	160	105.6	100	300

Die resultierenden Konzentrations-Tiefenprofile werden in den folgenden Abschnitten zunächst ausführlich beschrieben. In der Gegenüberstellung der Messungen an den Proben # 1 bis # 4 werden die Daten dann diskutiert und miteinander verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Daten wurden wie in 3.1 beschrieben auf die Erhaltung der Teilchenzahldichte normiert. Die dazugehörigen Rohdaten befinden sich im Anhang D in den Abbildungen 0-87 bis 0-94.

Elektrodiffusion und chemische Diffusion an Probe # 1

Für die erste untersuchte Probe war es weder nach der Elektrodiffusion noch nach der chemischen Diffusion möglich, ähnlich verlaufende Tiefenprofile aufzunehmen. Alle Messpositionen (jeder Krater im ToF-SIMS) zeigten unterschiedliche Tiefenprofile.

Im Fall der Elektrodiffusion verlief das Kaliumprofil teilweise sehr flach, teilweise waren deutlich ausgeprägte Stufen sowie eine Kaliumanreicherung vor dem Glas im Profil vorhanden, je nach dem an welcher Stelle der bestrahlten Probenoberfläche das Profil aufgenommen wurde. Unterschiede zur chemischen Diffusion sind zwar deutlich erkennbar und auch eine Zuordnung zu den entsprechenden Elektrodiffusionsprofilen ist möglich, dennoch variieren auch hier die Profile mit der Probenposition.

Um diesen Sachverhalt aufzuklären, wurden Fotografien von der Probenoberfläche aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5-108 für die Probe # 1 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, befinden sich in regelmäßigen Abständen dunkle Punkte, die durch feine dunkle Linien miteinander verbunden scheinen. Das hier beschriebene Muster passt genau zu dem Muster des 95 %-Transmissionsnetzes, das auf der Apertur befestigt ist, um Felddurchgriffe auf die Probe zu vermeiden. Details zu dem Netz und dem Aufbau der verwendeten Ionenkanone sind in 3.1 beschrieben.

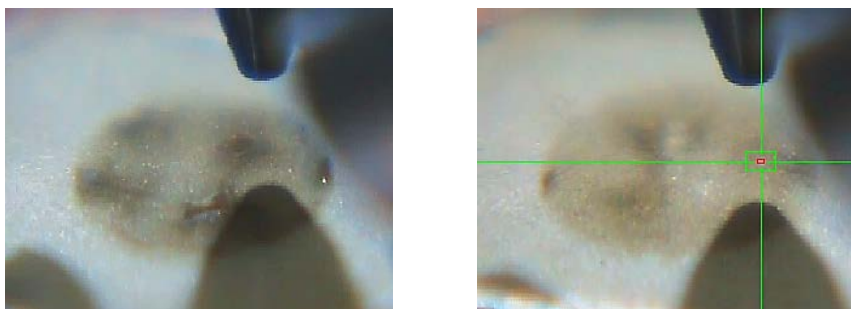


Abbildung 5-108: Fotografien der Probenoberfläche von Probe #1. Links die Probe nach der Elektrodiffusion, rechts nach der chemischen Diffusion.

Die Aufprägung des Bildes vom Netz der Apertur auf die Probe (inverser Schatten) durch die Langzeitbestrahlung führt zu lokal verschiedenen Oberflächenkonzentrationen an Kalium und damit zu lokal verschiedenen Konzentrations-Tiefenprofilen.

Es wurde bei der Auswertung daher darauf geachtet, dass nur die Profile miteinander verglichen werden, die auch an einer ähnlich intensiv gefärbten Stelle der Probe aufgenommen wurden. Für die Proben # 2 bis # 4 sind die entsprechenden Fotografien der Probenoberfläche im Anhang D in Abbildung 0-95 zu finden.

Abbildung 5-109 zeigt die Konzentrations-Tiefenprofile für Probe #1 nach Elektrodifffusion (links) und chemischer Diffusion (rechts). Hierbei ist anzumerken, dass es für das Profil der Elektrodifffusion nicht gelang, eine sinnvolle Normierung der Daten vorzunehmen, so dass dieses Profil nach Gleichung 5-16 für jedes Element auf das jeweilige Intensitätsmaximum skaliert wurde. Der entsprechende Versuch einer Normierung ist in Anhang D in Abbildung 0-96 dargestellt. Dass die Normierung auf Teilchenzahldichte nicht gelingt, ist ein erster Hinweis darauf, dass der vermutete zugrunde liegende Transportmechanismus nicht vollständig die Beobachtungen erklärt.

Sowohl im Natrium- als auch im Calcium-Signal ist eine Verdrängung deutlich zu erkennen. Für Na^+ reicht diese über die ersten 50 nm, für Ca^+ über die ersten 30 nm. Interessanterweise steigt Na^+ nach der Verarmungszone über eine Tiefe von 10 nm steil an, steigt danach mit flacherer Steigung weiter über die restliche Tiefe an.

Das Ca^+ -Signal weist ein deutlich ausgeprägtes lokales Maximum im Bereich von 50 nm auf, gefolgt von einem exponentiellen Abfall der Signalintensität auf Bulkniveau.

Das K^+ -Signal weist im Bereich des Ca^+ -Signal-Peaks ebenfalls einen deutlich ausgeprägten Peak auf. In den ersten 50 nm des Profils scheint es dagegen so zu sein, als wäre K^+ das einzige nachweisbare der drei Ionenspezies. Interessanterweise fällt das K^+ -Signal zwar nach dem Durchlaufen des Peaks ab, allerdings nicht auf 0 cts.

Dies ist in Übereinstimmung mit den in Abbildung 0-87 im Anhang D gezeigten PO_x -Signalen für dieses Profil. Hier ist ein deutlicher Peak im PO_4^+ -Signal in den ersten 20 nm auszumachen. Aber auch die Signale von P^+ , PO^+ und PO_2^+ weisen diesen Peak sogar mit höherer Intensität auf.

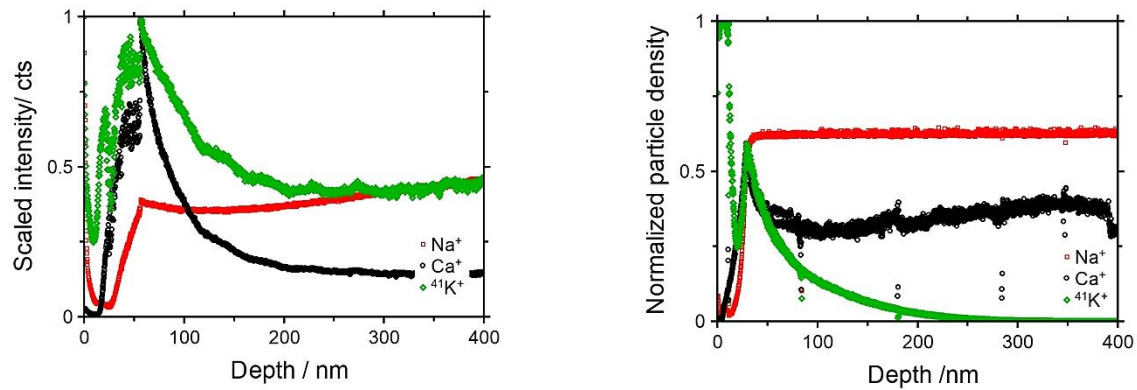


Abbildung 5-109: Skaliertes Konzentrations-Tiefenprofil für die Elektrodiffusion bei 160 °C an Probe # 1 links und normiertes Tiefenprofil für die chemische Diffusion bei 160 °C an Probe # 1 rechts.

Das Profil der chemischen Diffusion zeigt einen deutlich anderen Verlauf des K⁺-Profils: In den ersten 25 nm ist ein Bereich zu erkennen, in dem nur K⁺ vorliegt. Sowohl Ca⁺ als auch Na⁺ sind in dieser Zone verdrängt. Im Glas durchlaufen das K⁺ und das Ca⁺-Signal einen Peak bei etwa 40 nm. Anschließend fällt das K⁺-Signal exponentiell auf 0 cts ab und auch das Ca⁺-Signal geht auf Bulk-niveau zurück.

Die in Anhang D in Abbildung 0-88 dargestellten PO_x-Signale bestätigen eine stark veränderte Zone im Glas in den ersten 200 nm. Dabei weisen alle PO_x-Signale einen deutlichen Peak bei 200 nm auf. Die bewegte Ladungsmenge bei dieser Elektrodiffusion beträgt Q = 3.8 mC. Die entsprechende Strom-Zeit-Kurve ist in Anhang D in Abbildung 0-97 dargestellt.

Elektrodiffusion und chemische Diffusion an Probe # 2

Für Probe # 2 weisen die Profile von Elektro- und chemischer Diffusion deutlich verschiedene Signalverläufe auf. Nach der Elektrodiffusion ist, wie Abbildung 5-110 zeigt, ein etwa 50 nm tiefer Kaliumeintrag in die Probe zu verzeichnen. Das K^+ -Signal durchläuft dabei bei einer Tiefe von etwa 5 nm ein lokales Maximum und fällt anschließend exponentiell auf 0 cts zurück. Über den Bereich des K^+ -Eintrags weist das Na^+ -Signal eine leichte Verdrängung auf.

Es steigt vom Beginn des Profils an, erreicht Bulkniveau bei etwa 50 nm Tiefe und kreuzt das K^+ -Signal bei knapp 20 nm. Das Calciumsignal ist von Beginn an nachweisbar. Auch auf der Oberfläche dieser Probe konnte eine Abbildung des Netzes festgestellt werden.

Die in Anhang D in Abbildung 0-89 dargestellten dazugehörigen PO_x -Signale weisen keine Auffälligkeiten auf. PO^+ und PO_4^+ fallen über die ersten 50 nm exponentiell auf Bulkniveau ab und folgen damit dem K^+ -Profil. Die übrigen PO_x -Signale durchlaufen bei etwa 20 nm ein breites lokales Maximum und verlaufen ab einer Tiefe von etwa 150 nm auf Bulkniveau.

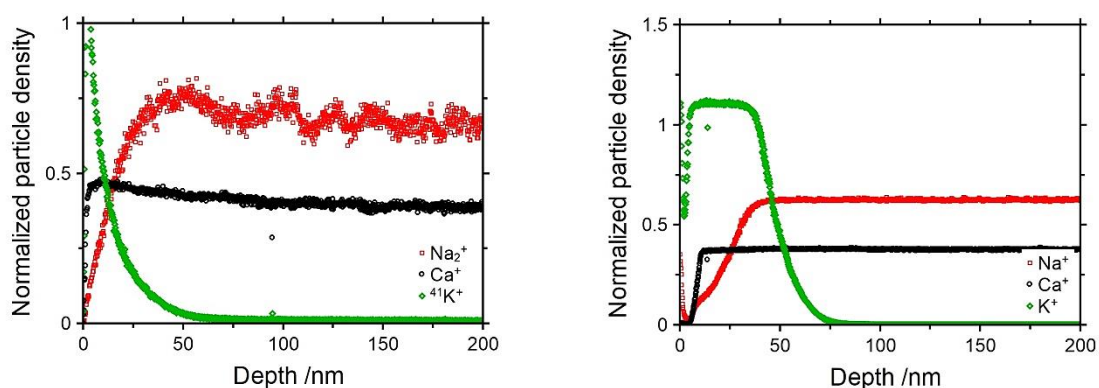


Abbildung 5-110: Normierte Konzentrations-Tiefenprofile für die Elektrodiffusion bei 160 °C links und die chemische Diffusion bei 140 °C rechts an Probe # 2.

Für das Profil der chemischen Diffusion zeichnet sich ein ganz anderes Bild ab. Kalium durchläuft über die ersten 40 nm ein breites Plateau und fällt anschließend bis zu einer Tiefe von 75 nm auf 0 cts ab. Na^+ weist eine doppelstufige Verdrängung aus den ersten 40 nm auf und auch Calcium zeigt jetzt eine Verdrängung aus den ersten 5-10 nm der Probe.

Die PO_x -Signale bestätigen den Verdacht, dass durch die chemische Diffusion deutliche Veränderungen im Glas stattgefunden haben müssen. Sie sind in Anhang D in Abbildung 0-90 zu finden. Das Glas scheint erst bei etwa 4 nm zu beginnen.

Ergebnisse und Diskussion

Das PO_4^+ -Signal weist eine deutlich höhere Intensität als normal und auch im Vergleich zum Profil der Elektrodifffusion auf. Zwischen 5 und 35 nm durchläuft es einen breiten Peak und fällt dann bis zu einer Tiefe von 100 nm auf 0 cts ab.

Damit ähnelt es im Verlauf dem K^+ -Signal, die Tiefen stimmen dabei allerdings nicht ganz überein. PO_2^+ und PO_3^+ verhalten sich gleich. Beide Signale steigen im Bereich der ersten 4 nm steil auf etwa 70 cts an und steigen dann mit einer etwas flacheren Steigung weiter auf Bulkniveau, welches sie bei einer Tiefe von etwa 50 nm erreichen. Auch P^+ und PO^+ verhalten sich gleich, indem sie nach einem steilen Anstieg über die ersten 10 nm ein lokales Maximum durchlaufen und anschließend ab etwa 15 nm auf Bulkniveau bleiben.

Die bei dieser Messung bewegte Ladungsmenge beträgt 0.7 mC und die entsprechende Strom-Zeit-Kennlinie ist in Anhang D in Abbildung 0-97 zu finden.

Elektrodiffusion und chemische Diffusion an Probe # 3

Für die in diesem Abschnitt vorgestellte Messung wurde zunächst davon ausgegangen, dass die Daten keine sinnvolle Aussage liefern könnten, da die über die Integration des Rückseitenstroms mit der Zeit bestimmte bewegte Ladungsmenge in der Elektrodiffusion nur 0.003 mC beträgt. Die entsprechende Strom-Zeit-Kurve ist in Abbildung 0-97 in Anhang D dargestellt.

Die Probe wurde trotzdem mittels ToF-SIMS untersucht und der chemischen Diffusion bei 120 °C unterzogen. Abbildung 5-111 enthält die resultierenden Tiefenprofile für die Elektrodiffusion links und die chemische Diffusion rechts.

Für die Elektrodiffusion ist nur ein sehr schmales K^+ -Profil zu erkennen. Der K^+ -Eintrag reicht bis zu einer Tiefe von etwa 30 nm in das Glas hinein. In den Signalverläufen von Na^+ und Ca^{2+} ist keinerlei Verdrängung zu erkennen, was auf das sehr schmale K^+ -Profil zurückgeführt werden kann. Die in Anhang D in Abbildung 0-91 dargestellten PO_x -Signale weisen für P^+ und PO^+ ein lokales Intensitätsmaximum in den ersten 20 nm auf. Die übrigen Signale verlaufen von Beginn an konstant auf Bulk-niveau.

Wie in Abbildung 5-111 rechts zu erkennen ist, sind die Auswirkungen der chemischen Diffusion deutlich ausgeprägt. Das K^+ -Profil hat sich nicht nur um einen Faktor zwei verbreitert, das K^+ -Signal fällt auch über die gesamte Profiltiefe nicht auf 0 cts ab.

Das Ca^{2+} -Signal verläuft erst ab etwa 150 nm auf Bulk-niveau, im Bereich davor steigt es langsam an. Das Na^+ -Signal hat in den ersten 10 - 20 nm eine erhöhte Intensität, durchläuft bei einer Tiefe von etwa 80 nm ein lokales Minimum und steigt dann auf Bulk-niveau an.

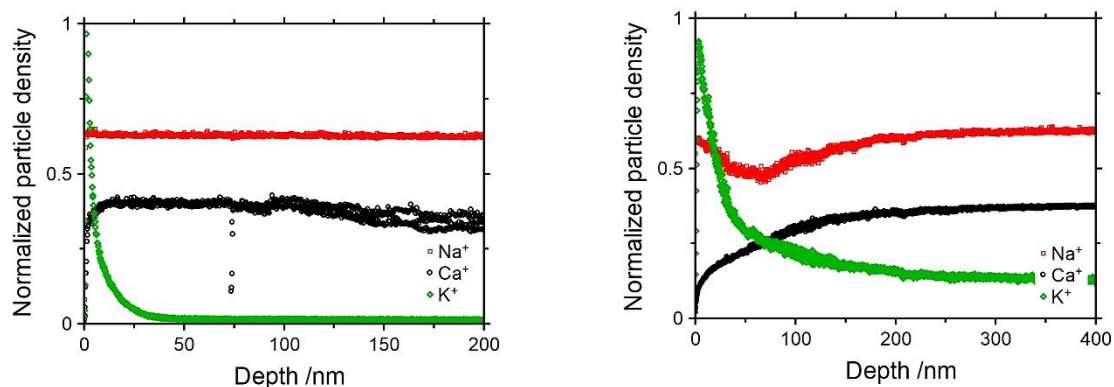


Abbildung 5-111: Normierte Konzentrations-Tiefenprofile für die Elektrodiffusion bei 160 °C links und die chemische Diffusion bei 120 °C rechts an Probe # 3.

Ergebnisse und Diskussion

Es ist anzumerken, dass bei etwa $x = 80$ nm ebenfalls die Wendepunkte in den Signalverläufen von K^+ und Ca^+ liegen.

Die PO_x -Signale weisen keinerlei Auffälligkeiten auf und verlaufen von Beginn an auf Bulkniveau, wie in Abbildung 0-92 in Anhang D dargestellt ist. Bei dieser Probe wurde, wie ebenfalls in Anhang D in Abbildung 0-95 abgebildet ist, kein Abbild des Netzes auf der Probe gefunden.

Elektrodiffusion und chemische Diffusion an Probe # 4

Die experimentellen Bedingungen für Probe # 4 waren derart, dass hier der größte Temperaturunterschied zwischen Elektrodiffusion und chemischer Diffusion vorlag. Abbildung 5-112 enthält die resultierenden Konzentrations-Tiefenprofile.

Für die Elektrodiffusion ist ein Peak im K^+ -Signal bei einer Tiefe von etwa 5 nm zu erkennen, gefolgt von einem exponentiellen Abfall bis zu einer Tiefe von etwa 125 nm. Sowohl die Na^+ - als auch die Ca^{2+} -Signale zeigen keine Anzeichen für eine Verdrängungszone.

In den in Abbildung 0-93 in Anhang D dargestellten PO_x -Signalen folgen PO_2^+ , PO_3^+ und PO_4^+ dem Verlauf von Na^+ und Ca^{2+} , lediglich P^+ und PO^+ zeigen eine erhöhte Intensität über den Bereich der ersten 15 nm.

Für die chemische Diffusion ergibt sich ein sehr ähnliches Profil im Vergleich zur Elektrodiffusion. Der Eintrag des K^+ -Signals scheint etwas weniger tief in das Glas zu reichen, das Signal erreicht die 0 cts bereits bei einer Tiefe von etwa 80 nm.

Dafür wirkt der Peak etwas breiter als im Elektrodiffusions-Profil. Die Signale von Na^+ und Ca^{2+} weisen eine stärkere Krümmung auf als zuvor und erreichen Bulkniveau erst bei etwa 25 nm.

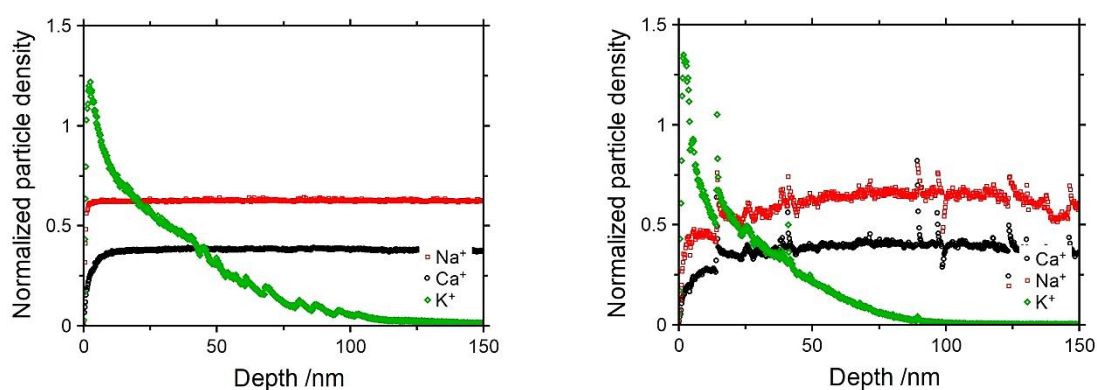


Abbildung 5-112: Normierte Konzentrations-Tiefenprofile für die Elektrodiffusion bei 160 °C links und die chemische Diffusion bei 100 °C rechts an Probe # 4.

In den PO_x -Signalen in Abbildung 0-94, Anhang D kann eine leicht erhöhte Intensität des PO_4^+ -Signals in den ersten 50 nm erahnt werden, allerdings verläuft das Signal nahe der Nachweisgrenze, so dass eine verlässliche Aussage nicht möglich ist. Alle anderen Signale sind gegenüber dem Profil der Elektrodiffusion unverändert.

Ergebnisse und Diskussion

Auch auf der Oberfläche von Probe # 4 konnte kein Bild des Netzes beobachtet werden. Die gesamte bewegte Ladungsmenge, die aus den Strom-Zeit-Daten in Abbildung 0-97, Anhang D berechnet werden kann, beträgt $Q = 0.2 \text{ mC}$.

Gegenüberstellung der Messungen an den Proben # 1 bis # 4

Tabelle 5-20 stellt die bewegten Ladungsmengen bei Elektro- und chemischer Diffusion für die vier vorgestellten Messungen noch einmal gegenüber. Q_{I-t} bezeichnet dabei die Ladung, die über die Integration der Strom-Zeit-Daten der Elektrodifffusion berechnet wurde. Durch Integration der normierten Signale ist es möglich, die durch das jeweilige Element bewegte Ladungsmenge zu berechnen. Diese sind ebenfalls in Tabelle 5-20 aufgelistet.

Tabelle 5-20: Bewegte Ladungsmengen für Elektro- und chemische Diffusion.

#	Q_{I-t} / mC	$Q_{\text{Na}} / \text{mC}$ ED	$Q_{\text{Ca}} / \text{mC}$ ED	Q_{K} / mC ED	$Q_{\text{Na}} / \text{mC}$ CD	$Q_{\text{Ca}} / \text{mC}$ CD	Q_{K} / mC CD
1	3.8	3.69	(-) 0.41	14.02	0.93	0.98	2.1
2	0.7	0.13	(-) 0.24	0.71	0.74	0.17	2.4
3	0.003	(-) 0.07	(-) 0.52	0.38	1.14	1.32	6.1
4	0.2	0.06	(-) 0.15	1.83	(-) 0.06	(-) 0.10	1.4

Die für die Elektrodifffusion an Probe # 1 berechneten Ladungsmengen werden dabei unter Vorbehalt diskutiert, da das Profil nicht normiert, sondern lediglich auf das Maximum der jeweiligen Element-Intensitäten skaliert war.

Unter Berücksichtigung der Strom-Zeit-Daten in den Abbildung 0-97 in Anhang D muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass eine homogene Ausleuchtung der Probenoberfläche in den Fällen # 3 und # 4 eher unwahrscheinlich ist.¹¹

Die über chemische Diffusion bewegten Ladungsmengen sind mit Ausnahme von Probe # 4 immer größer als die Ladungsmengen, die über Elektrodifffusion bewegt wurden.

Die deutlichste Vergrößerung der über K^+ bewegten Ladungsmengen ist für Probe # 3 für eine Temperatur der chemischen Diffusion von $T_{\text{CD}} = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu beobachten. Im Vergleich zu Probe Nr. 2 ($T_{\text{CD}} = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ist das eine Zunahme um einen Faktor 2.5. Das Verhältnis $Q_{\text{K}}(\text{CD}) / Q_{\text{K}}(\text{ED})$ ändert sich sogar um einen knappen Faktor 5.

¹¹ Blindmessungen an der verwendeten Apparatur ergaben einen Faktor 11 zwischen Blind- und Onlineblindstrom. Da allerdings eine Aufzeichnung des Onlineblindstroms bei diesen Messungen nicht realisiert werden konnte, kann kein verlässlicher Wert zur Orientierung angegeben werden.

Eine systematische Veränderung der Ladungsmengen in Abhängigkeit von der Temperatur der chemischen Diffusion kann nicht gefunden werden.

Es fällt allerdings ins Auge, dass die Werte der durch Ca^+ bewegten Ladungsmenge bei der Elektrodifffusion negative Werte annehmen. Dies könnte ein Hinweis auf die Richtung der Ladungsbewegung sein. Dass, anders als angenommen, Ca^+ nicht verdrängt, sondern angereichert wird. Diese Beobachtung wäre allerdings neu, da bisher an diesem Glassystem überwiegend Na^+ - und Ca^+ -Verdrängung beim Eintrag eines Fremdions beobachtet wurden.

Allerdings sind die beobachteten Profilverläufe von K^+ in ihrer Form ebenfalls anders als bislang bei Elektrodifffusion beobachtet. Die unter den hier vorgestellten vier Messungen vorherrschende Form des exponentiell abfallenden K^+ -Profils erinnert an Profile zur Korngrenzendiffusion (englisch: *grain boundary diffusion*), die unter anderem von J. Martin bei der Untersuchung von PMO beobachtet wurden.^[273] Wie HWANG und BALLUFFI in ihrem Bericht erklären, wird Korngrenzendiffusion über verschiedene Wege im Material entlang von Korngrenzen realisiert, die dementsprechend unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweisen.^[401]

Sollte in den vorgestellten Messungen Korngrenzendiffusion gegenüber der erwarteten Elektrodifffusion überwiegen, ist es durchaus denkbar, dass sich das Glasnetzwerk entsprechend der K^+ -Pfade anpasst und es somit zu einer Ca^+ -Anreicherung anstelle Verdrängung kommt. Die resultierenden Diffusionskoeffizienten von K^+ können mit Hilfe eines Gauß-Fits ermittelt werden.

Es kann zusammenfassend festgehalten werden, dass in allen vier CD-Profilen die Bewegung von K^+ zurück zur Oberfläche beobachtet werden kann. Dies geschieht unabhängig von der bei der ED eingetragenen Ladungsmenge. Allerdings ist nicht immer, wenn K^+ eingetragen wird, eine signifikante Veränderung des PO_4^{+} -Signals wie in [272] beschrieben wurde zu beobachten.

Interessanterweise sind die Abbildungen des Aperturnetzes auf der Probenoberfläche nur bei Proben # 1 und # 2 zu beobachten. Diese Proben weisen die größten bei der Elektrodifffusion bewegten Ladungsmengen auf und auch nur in diesen beiden Fällen ist eine Ausprägung des PO_4^{+} -Signals wie in [272], zu beobachten.

Damit liegt die Vermutung nahe, dass es einer gewissen eingetragenen Ladungsmenge benötigt, um im Glas derartige Veränderungen hervorzurufen, dass sich die PO_x -Signale entsprechend verhalten.

Allerdings ist bei Probe # 2 das charakteristische PO_4^{+} -Signal erst nach der chemischen Diffusion zu erkennen. Dies ist genau umgekehrt, wie es bei Probe # 1 und auch in [272] beobachtet wurde. Bisher wurde davon ausgegangen, dass der K^{+} -Eintrag das Glas derart verändert, dass der Bereich des K^{+} -Eintrags mit den PO_4^{+} -Peaks korreliert werden kann. Die bei der chemischen Diffusion einsetzende Rückbewegung wirkt auch dieser Entwicklung entgegen und „bügelt“ die PO_4^{+} - Peaks sozusagen wieder aus.

Dass sich die bei Probe # 2 beobachtete Situation gegensätzlich dazu verhält könnte darauf zurückzuführen sein, dass die bewegte Ladungsmenge eine Rolle spielt. Hierbei bleibt allerdings zu klären, ob die absolute Ladungsmenge ausschlaggebend ist, oder die, die durch K^{+} eingetragen wird oder das Verhältnis der bewegten Ladungsmengen bei ED und CD.

Auch wenn bei Probe # 4 nicht von einer homogenen Ausleuchtung der Oberfläche der Probe ausgegangen werden kann, ist, wie die 3D-Intensitätsverteilungen in Anhang D , Abbildung 0-98 zeigen, die Ausbildung von K^{+} -Säulen in das Glas hinein zu erkennen. Diese Säulen sind auch nach der chemischen Diffusion noch vorhanden. Dies verstärkt den weiter oben formulierten Verdacht, dass es sich bei der Diffusion um Korngrenzendiffusion handeln könnte.

Mit Hilfe der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung ist es möglich, über die Auftragung des natürlichen Logarithmus des Signals gegen das Quadrat der Tiefe des Profils den Diffusionskoeffizienten für den zugrundeliegenden Transport zu berechnen.

Für die Profile zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten bei elektro- und chemischer Diffusion sind die entsprechenden Graphen in Anhang D in den Abbildungen 0-99 bis 0-102 dargestellt. Tabelle 5-21 enthält die Diffusionskoeffizienten sowie die entsprechenden Temperaturen für die chemische Diffusion.

Tabelle 5-21: Diffusionskoeffizienten von K^+ für die Profile von elektro- und chemischer Diffusion.

#	$D_{ED} / m^2/s$	$D_{CD} / m^2/s$	T_{CD} / K
1	3.28×10^{-19}	1.121×10^{-19}	433.15
2	1.168×10^{-21}	5.6277×10^{-21}	413.15
3	1.777×10^{-21}	9.2688×10^{-21}	393.15
4	3.364×10^{-21}	1.402×10^{-20}	373.15

Abbildung 5-113 stellt die Temperaturabhängigkeit der chemischen Diffusion noch einmal graphisch dar. Es ist zu erkennen, dass für die drei niedrigeren Temperaturen der Diffusionskoeffizient beinahe linear abnimmt. Der Wert für die höchste Temperatur fällt aus diesem Trend allerdings heraus.

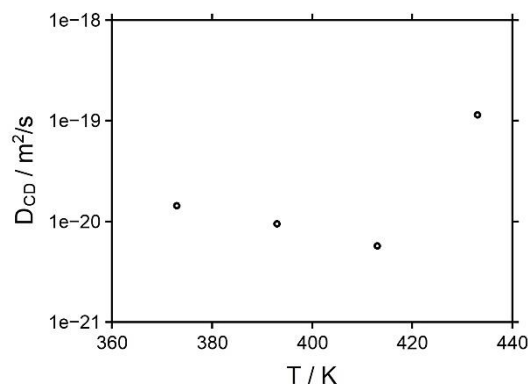


Abbildung 5-113: Diffusionskoeffizienten für die chemische Diffusion als Funktion der Temperatur T_{CD} .

Diese Beobachtung wird auch durch das in Abbildung 5-114 dargestellte Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von chemischer zu Elektrodifffusion in Abhängigkeit vom Temperaturunterschied zwischen den beiden Experimenten deutlich.

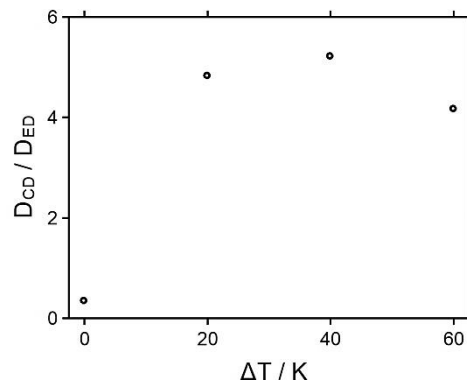


Abbildung 5-114: Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von elektro- und chemischer Diffusion als Funktion des Temperaturunterschiedes zwischen ED und CD.

Nach Gleichung 5-17 kann der Diffusionskoeffizient in einer ARRHENIUS-Auftragung dazu genutzt werden, die Aktivierungsenergie des Transports zu bestimmen.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{act}}}{k_B \cdot T}}$$

Gleichung 5-17: Beschreibung des Diffusionskoeffizienten in Festkörpern.

Ein solcher ARRHENIUS-Plot ist für die Diffusionskoeffizienten der chemischen Diffusion in Abbildung 5-115 dargestellt. Die aus der Steigung des linearen Fits der drei niedrigeren Temperaturen erhaltene Aktivierungsenergie für die chemische Diffusion beträgt $E_{\text{act}} = -0.268$ eV. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der, der für elektrodifusive Prozesse an diesem Probensystem erhalten wurden. Dort lagen die Werte bei $E_{\text{act}} \approx +0.9 \dots 1.1$ eV. Zusätzlich dazu ist der hier erhaltene Wert für die Aktivierungsenergie formal negativ.

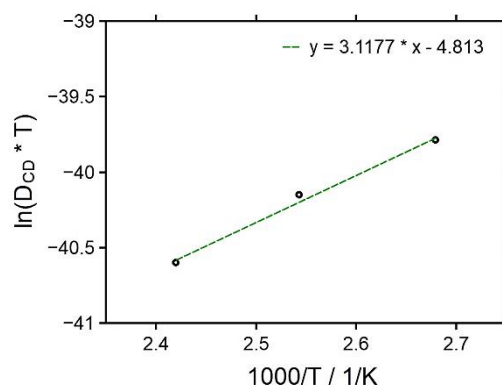


Abbildung 5-115: ARRHENIUS-Auftragung der Diffusionskoeffizienten für die chemische Diffusion.

Offensichtlich ist es für das System mobiler Ionen im Glas nach der Elektrodifffusion deutlich einfacher zum Transport mobilisiert zu werden als für die Ionen im Glas vor der Elektrodifffusion. Mit dieser Annahme wurde bereits in [272] argumentiert.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Ionen nach erfolgter Elektrodifffusion nicht mehr so fest in passenden Plätzen im Glasnetzwerk gebunden sind. Durch den Eintrag einer weiteren Ionensorte in die ersten Nanometer des Glases besteht über die gesamte Glasprobe ein deutlicher Konzentrationsgradient, der als Triebkraft für die chemische Diffusion dient.

Es bleibt an dieser Stelle zu klären, warum die Daten bei der höchsten Temperatur aus der Reihe fallen. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte darin liegen, dass bei der Elektrodifffusion bei 160 °C eine so große Menge an K^+ in das Glas eingetragen wurde, dass die chemische Diffusion stärker durch die K^+ -Ionen als durch die Rückdifffusion von Ca^+ und Na^+ beeinflusst wird. Dies würde bedeuten, dass das Verhalten der chemischen Diffusion durch die Menge an eingetragenen Ionen bestimmt wird.

Eine letzte Auffälligkeit, die nicht ignoriert werden kann, wenn alle in diesem Kapitel diskutierten K^+ -Bestrahlungsexperimente miteinander verglichen werden, ist, dass offensichtlich ein Unterschied im Bewegungsverhalten von Na^+ und Ca^+ je nach Proben temperatur der ED beobachtet werden kann.

Für $80\text{ °C} \leq T_{ED} \leq 100\text{ °C}$ verhalten sich die Profile derart, dass Na^+ und Ca^+ Verdrängungsprofile ausbilden und K^+ ein charakteristisches Elektrodifffusionsprofil aufweist. Bei Temperaturen von $T_{ED} > 100\text{ °C}$ wurden hier überwiegend Profilverläufe, die einen exponentiellen Abfall beschreiben, beobachtet.

Um eine abschließende Aussage treffen zu können, ist es allerdings notwendig, andere Einflussgrößen auszuschließen.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit, die auch die Ausbildung der inversen Schatten auf der Probenoberfläche berücksichtigt, besteht darin, nicht nur K^+ sondern auch K^0 Anteile am Transport zuzuordnen. In den Bereichen, in denen die Probe deutlich verfärbt ist, könnte K^0 vorliegen. Dieses bildet sich beim Durchgang des Kaliumionenstrahls durch das Netz der Apertur und fällt schließlich nur noch auf die Probenoberfläche, unbeeinflusst vom elektrischen Feld.

In den übrigen, nicht verfärbten Bereichen der Probe könnte es sein, dass sich K^+ -Ionen an der Oberfläche des Glases angelagert haben und elektrodifusiven Transportprozessen unterliegen, wie sie bereits mehrfach erwähnt wurden. Die K^0 -Spezies zeigen sich unbeeinflusst vom elektrischen Feld, nicht aber von der Temperatur. Dies würde die deutliche K^+ -Wanderung in Richtung des Bulkmaterials in den CD-Profilen erklären, selbst wenn nominell kaum Ladung durch die entsprechende ED eingetragen wurde. Weiterhin könnte die Bildung von K^0 an der Probenoberfläche erklären, warum in den Messungen ED #2 bis #4 nur ein sehr kleiner Rückseitenstrom detektiert werden konnte.

Eine Erklärung, warum der kombinierte Transport von K^+ und K^0 durch das Glas eine negative Aktivierungsenergie besitzen sollte, könnte in der beginnenden Kristallisation des Glases durch zunehmende Verspannungen des Netzwerks bestehen.

Auch dieser Erklärungsansatz benötigt weitere Untersuchungen zur abschließenden Validierung.

Systematisierung bisheriger Messungen

In diesem Abschnitt werden die bisher in der AG WEITZEL durchgeführten Langzeitbestrahlungsexperimente an dem Glassystem der Alkali-Calciumphosphatgläser vorgestellt und einer Systematisierung durch Vergleiche und ergänzende Experimente unterzogen. Ziel dieser systematischen Auswertung ist es, allgemeine, qualitative Aussagen zu den Transporteigenschaften dieses Glassystems zu treffen.

Tabelle 0-1 in Anhang D zeigt eine Messmatrix, in der alle zum gegebenen Zeitpunkt möglichen Messkombinationen an diesem Glassystem aufgelistet sind.

Die Messungen wurden so gewählt, dass zum einen das Glassystem mit der Zusammensetzung $x = 30$ mol-% vollständig untersucht ist und dass zum anderen alle Gläser mit Na^+ als mobilem Ion einmal vermessen wurden.

Die Präparation der entsprechenden Proben wurde wie in 3.6 beschrieben vorgenommen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Gläser auf zwei Millimeter dicke Kupferelektroden geklebt, da dies auch in den vorangehenden Messungen so gehandhabt wurde.

Im Folgenden werden zunächst einige Theoretische Vorüberlegungen angestellt, auf Grundlage derer die Langzeitmessungen dann ausgewertet werden. Dazu wurden die ursprünglichen Rohdaten nach den im vorherigen Abschnitt vorgestellten neuen Gesichtspunkten erneut ausgewertet.

Zunächst werden der Reihe nach Gläser mit verschiedenen Calciumanteilen vorgestellt. Der Calciumanteil wurde zwischen 20 mol-% (Gläser der Zusammensetzung $\text{Na}_{35}\text{Ca}_{20}\text{P}_{45}$ (Ca_{20}Na)) und 40 mol-% Gläser der Zusammensetzung $\text{Na}_{15}\text{Ca}_{40}\text{P}_{45}$ (Ca_{40}Na) variiert.

Daran anschließend werden die Gläser mit einem konstanten Calciumanteil von $x = 30$ mol-% aber unterschiedlichen nativen Alkaliionen vorgestellt (Gläser der Zusammensetzung $\text{K}_{25}\text{Ca}_{30}\text{P}_{45}$ (Ca_{30}K), Gläser der Zusammensetzung $\text{Rb}_{25}\text{Ca}_{30}\text{P}_{45}$ (Ca_{30}Rb), Gläser der Zusammensetzung $\text{Cs}_{25}\text{Ca}_{30}\text{P}_{45}$ (Ca_{30}Cs)). Im letzten Abschnitt werden die Nativionenbestrahlungen der Gläser mit einem Calciumanteil von $x = 20$ mol-% und $x = 40$ mol-% vorgestellt. Gläser der Zusammensetzung $\text{Y}_{35}\text{Ca}_{20}\text{P}_{45}$ (Ca_{20}Y) mit $\text{Y} = \text{M}$, Gläser der Zusammensetzung $\text{Y}_{15}\text{Ca}_{40}\text{P}_{45}$ (Ca_{40}Y) mit $\text{Y} = \text{M}$.

Es wird an den entsprechenden Stellen vermerkt, welche Langzeitbestrahlung von wem durchgeführt wurde und wie die entsprechenden Messparameter waren. Dabei werden die folgenden Kürzel verwendet: JM = Johannes Martin^[13], DB = David Budina^[14], JZ = Julia Zake^[397], PM = Pramod Menezes^[5] und AH = Anneli Hein.

Die angegebenen Daten sind nicht normiert und nur im Fall der im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen wurde eine Tiefenskalierung vorgenommen. Für Normierungen und Tiefenskalierungen der dieser Arbeit vorausgehenden Messdaten wird auf die jeweiligen Doktorarbeiten verwiesen.

Ein abschließender Vergleich aller vorgestellten Daten sowie die eigentliche Systematisierung erfolgen am Ende dieses Kapitels in der Zusammenfassung.

Theoretische Vorüberlegungen

Überlegungen zur Elektrodifusion

Durch das Anlegen eines Potential- und Konzentrationsgradienten an die Glasprobe wird zunächst das native Ion Y^+ (nahezu vollständig) verdrängt, damit im Anschluss Calcium bewegt werden kann.^[3,6] Letzteres benötigt eine Änderung des Netzwerks durch die Bewegung von Y^+ als zusätzliche Mobilisierung, da es durch seine doppelte Ladung fester in das Netzwerk verbunden ist und in seiner Rolle als Netzbildner zur Verbrückung der PO_4 -Ketten beiträgt.^[154,155,171,176,399,400]

Wird in diesem Zusammenhang von Verdrängung gesprochen, wird dabei die Reaktion der mobilen Ladungsträger im Glas auf das angelegte elektrische Feld gemeint, wodurch im Glas eine Unterschuss-Region unterhalb der Oberfläche an der Vorderseite entsteht, in die die positiven Ladungsträger der Emitterspezies hineingezogen werden.

Wird durch die Anlagerung der Emitterionen M^+ auf der Glasoberfläche zusätzlich ein Ladungsträgerüberschuss erzeugt, findet auf Grund von COULOMB-Wechselwirkungen eine Abstoßung der mobilen nativen Ladungsträger in das Glas hinein statt. Dies beschreibt den Fall, der bei einer vollständigen und homogenen Ausleuchtung der Probe eintritt.

Das Anlegen eines äußeren Feldes hat eine erzwungene, gerichtete Bewegung der Ladungsträger im Glas zur Folge. Auf Grund der unterschiedlich starken Bindungen der einzelnen Calciumionen in verschiedenen Potentialtöpfen kann durch das Anlegen eines äußeren Feldes zwischen schnellen und langsamen Ca^{++} unterschieden werden.^[17]

Die schnellen Calciumionen wandern tiefer in das Glas und bilden dort eine Anreicherungszone. Dies ist energetisch weniger günstig, so dass die Aktivierungsenergie für einen Rücktransport nach Aufheben des elektrischen Feldes in der Probe sehr klein ist.^[272] Die langsamen Ca^+ verbleiben in der Diffusionszone.

Durch die Transportvorgänge im Glas ändern die Phosphat-Ketten, die das Glasnetzwerk bilden, ihre Koordination.^[176,399,400] Dies führt zu einer veränderten Ionisierungswahrscheinlichkeit der Phosphorverbindungen PO_x mit $x = 0, \dots, 4$ im Bereich der Diffusionszone.

Der Netzwerk-Faktor NF

Der Netzwerk-Faktor NF ist nach Gleichung 5-18 definiert als das Verhältnis aus dem Radius von P^+ und dem Radius des entsprechenden nativen mobilen Ions Y^+ . Dieses Radienverhältnis wurde im Rahmen dieser Arbeit als Hilfsmittel zur Systematisierung gebildet.

$$\text{NF} = \frac{r_{\text{P}^+}}{r_{\text{Y}^+}}$$

Gleichung 5-18: Netzwerkfaktor NF als Radienverhältnis aus Phosphor-Ion und mobilem nativem Alkaliion Y^+ .

Der Netzwerkfaktor stellt ein Verhältnis zwischen den mobilen nativen Ionen Y^+ und den immobilisierten P-Atomen (stellvertretend für die PO_4 -Tetraeder), die das Netzwerk bilden und nicht zum Transport beitragen, auf. Damit zusammenhängend ist es möglich, NF mit den Mobilitäten der nativen Ionen im Glas zu verknüpfen. Im Prinzip handelt es sich bei NF um einen Symmetriefaktor für das Netzwerk, der Auskunft über die Beschaffenheit der verfügbaren Plätze im Glas gibt.

Wie in 2.1 beschrieben wurde, ist es FREUND et al. kürzlich gelungen, die amorphe Struktur von SiO_2 -Bi-Lagen mit Hilfe von STM zu visualisieren. In den erhaltenen Bildern sind SiO_x Ringe verschiedener Ringgrößen zu erkennen, aus denen sich durch entsprechende Berechnungen Ringgrößen-Verteilungen ableiten lassen.^[118,119]

Tabelle 5-22 enthält eine Übersicht der verschiedenen Werte für NF je nach verwendetem nativen Alkaliion Y^+ .

Tabelle 5-22: Radien der Netzwerkandler und Netzwerkbildner sowie Netzwerk-Faktor für die verschiedenen mobilen Alkaliionen.^[402]

	$r(\text{Ca}^{++}) / \text{pm}$	$r(\text{P}^+) / \text{pm}$	$r(Y^+) / \text{pm}$	NF
$Y = \text{Na}$	100	100	102	0.98
$Y = \text{K}$	100	100	138	0.72
$Y = \text{Rb}$	100	100	152	0.65
$Y = \text{Cs}$	100	100	167	0.59

Für eine erste Idee eines 2D-Strukturmodells in Phosphatgläsern könnten diese Erkenntnisse hilfreich sein. Unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen von Si und P und den damit verbundenen Folgen für oxidische Verbindungen dieser Elemente bestehen sowohl Silikat- als auch Phosphatgläser in ihren Grundbausteinen aus eckenverknüpften Tetraedern. Verschiedene NMR-Untersuchungen unterstützen die Idee, dass sich auch aus den PO_4 -Tetraedern Ringe oder größere Agglomerationen bilden könnten.^[154,155,176,400]

Im Netzwerk-Faktor sind Informationen über die Homogenität des Phosphat-Netzwerks, das heißt über die Anwesenheit von größeren oder kleineren Ringen im Netzwerk enthalten. Ein Netzwerk-Faktor von $\text{NF} = 1$ würde in diesem Zusammenhang bedeuten, dass nur eine Ringgröße vorhanden ist; eine Abweichung von 1 spricht für eine Ringgrößen-Verteilung.

Je näher der Netzwerk-Faktor an 1 liegt, desto ähnlicher sind sich die Radien von Phosphor und dem nativen Ion und umso ähnlicher sind sich die resultierenden Plätze im Glas. Demnach müsste in Gläsern mit einem NF nahe 1 die Anzahl an für das native Ion verfügbaren Plätzen maximal sein und mit kleiner werdendem NF abnehmen.

Weiterhin müsste die Aktivierungsenergie der nativen Ionen in einem Glas mit nur diesem einen Netzwerkwandler¹² (beispielsweise reine Natriumphosphat-Gläser) mit NF nahe 1 kleiner sein als in Gläsern mit einem NF = 0.59. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass wenn sich die Radien kaum unterscheiden, auch die Bindungsenergie zwischen den Ionen höher ist, weshalb es im Fall von Natrium in den hier betrachteten Experimenten zu Abweichungen kommen kann.

In Gläsern mit einem NF sehr viel kleiner 1 ist das native Ion sehr groß und benötigt demnach sehr weite Plätze. In diesen fällt die Bindungsstärke aber geringer aus (auf Grund der geringeren Ladungsdichte, die die COULOMB-Wechselwirkungen schwächt), weshalb das native Ion eine geringere Aktivierungsenergie haben müsste, als in vergleichbaren Gläsern mit größerem NF.

Da es auf Grund der breiten Ringverteilung nicht viele passende Plätze gibt, müsste insgesamt die Aktivierungsenergie dennoch erhöht sein, da eine eventuelle Weitung von unpassenden Plätzen ebenfalls Energie benötigt.

Wie in 2.1 beschrieben ist, ist der Grundgedanke dieser Strukturüberlegung nicht neu. Bereits Leroy TILTON^[108] beschrieb 1957 ein Modell, das die Radien der im Glas vorliegenden Ionen als wichtige Größe berücksichtigt.

VAN WÜLLEN et al.^[176] und ALAM et al.^[399] berichten unabhängig voneinander von der Beobachtung einer übergeordneten Struktur in Gläsern, die sich in der Ausbildung von Clustern^[176] oder Knäulen^[399] äußert. Von diesen Beobachtungen ausgehend, liegt die Idee nahe, Gläsern ähnliche Strukturebenen zuzordnen, wie sie von Proteinen bekannt sind.

Als Primärstruktur wären die Phosphatketten zu nennen, die Sekundärstruktur bestünde in der Verbrückung der Ketten durch die Netzworkebildner.

Die Tertiärstruktur könnte in der Einlagerung von Netzwerkwandlern bestehen und die Quartärstruktur in der Verdrillung oder Clusterbildung der Phosphatketten untereinander.

¹² Bei den hier betrachteten Gläsern handelt es sich um ein komplexes System, da zwei native, unterschiedlich mobile Spezies als Netzwerkwandler im Glas vorhanden sind. Zwar handelt es sich bei allen Gläsern um Ultraphosphat-Gläser, es weisen also alle untersuchten Gläser ein konstantes O/P-Verhältnis auf, aber trotzdem beinhaltet die mit BIIT oder Impedanzspektroskopie gemessene Aktivierungsenergie E_{act} zwei Anteile (Anderson-Stuart Model^[403]). Es handelt sich dabei also nur um eine effektive Aktivierungsenergie, die nicht ohne weiteres Rückschlüsse über die Anteile der beiden mobilen Ionen zum Transport erlaubt.

Leitfähigkeit und Calciumanteil

Eine wichtige Rolle bei der Betrachtung der Alkali-Calcium-Phosphatgläser kommt demnach den Calciumionen zu. Diese sind ebenfalls mobil und tragen zur Gesamtleitfähigkeit des Glases bei.^[3,398] In den systematischen Leitfähigkeitsuntersuchungen an diesem Glassystem, die von J. MARTIN^[13,157,158] durchgeführt wurden, konnte beobachtet werden, dass bei Gläsern mit gleichem nativen Ion (Na^+) aber unterschiedlichem Calciumanteil ($x = 20, \dots, 40 \text{ mol-\%}$) unterschiedliche Leitfähigkeiten gemessen werden. Dahingegen können Gläser des gleichen Calciumanteils aber mit verschiedenen Y^+ (Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+) gleiche Werte für die Leitfähigkeit liefern.^[158] Die Stöchiometrie des Glases weist somit einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit auf. Dies ist unter anderem auf unterschiedliche Mobilitäten der beiden mobilen Ionen Y^+ und Ca^{++} zurück zu führen. Wie in ^[6] beschrieben wird, kann das mobilere Y^+ -Ion einen beschleunigenden oder zum Transport aktivierenden Effekt auf die Ca^{++} -Ionen haben.

Allgemeine Erwartungen für die Ausbildung von Konzentrations-Tiefenprofilen im Glasmaterial

Ausschlaggebend für die Ausbildung eines Tiefenprofils in einer Glasprobe sind die Repellerspannung U_{source} , mit der die Ionen in Richtung der Probe beschleunigt werden und damit zusammenhängend auch die kinetische Energie-Verteilung der Ionen E_{kin} . Weiterhin spielt die Temperatur der Probe, die die Mobilität der nativen Ionen im Glas und daher auch die Leitfähigkeit des Glases beeinflusst, eine Rolle. Die Dauer der Bestrahlung und damit die insgesamt bewegte Ladungsmenge ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen.

Je extremer die Messbedingungen (höhere U_{source} , höhere T , längere Dauer) für eine Langzeitbestrahlung an einer Glasprobe gewählt werden, desto intensiver ausgeprägt sind die Veränderungen am Glas. Um charakteristische Verläufe in den Profilen entdecken zu können und um daran aussagekräftige Prognosen über Profilverläufe für zukünftige Messungen treffen zu können, sollten die untersuchten Profile unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen erstellt worden sein.

Da im Folgenden die in der AG WEITZEL von verschiedenen Personen zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführten Langzeitbestrahlungen ausgewertet werden, lies es sich nicht vermeiden, Profile von Experimenten zu diskutieren, die in ihren experimentellen Bedingungen nicht übereinstimmen. Für einen qualitativen Vergleich ist es dennoch sinnvoll, nach charakteristischen Merkmalen in den Profilen zu suchen.

Der Transport des nativen Ions zieht eine Bewegung des Netzwerks nach sich (korrelierte Bewegungen). Im Vergleich zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen müsste bei gleichen experimentellen Bedingungen mit kleiner werdendem NF die Tiefe der Diffusionsfront abnehmen. Allerdings bedeutet das nicht, dass die Strukturänderung im Glas geringer ausfällt. Große Ionen kommen zwar nicht so tief in das Glas hinein, ihr struktureller Stress auf das Netzwerk müsste aber höher sein und daher auch in den Tiefenprofilen, zum Beispiel über die Signale der verschiedenen Phosphorspezies, detektierbar sein.

Dafür ist es notwendig zu wissen, wie die Signale für ein stark gespanntes Netzwerk im Vergleich zu einem entspannten Netzwerk aussehen. Diese Informationen lassen sich leicht über Vergleiche mit unbestrahlten Proben oder mit weniger intensiv bestrahlten Proben erhalten.

Da Calcium, wie oben angesprochen ebenfalls mobil ist, spielt die Menge an Ca^{++} im Glas für den Transport eine Rolle, so dass sich eine Änderung des Ca^{++} -Anteils im Glasnetzwerk auch in Tiefenprofilen bemerkbar machen sollte. Für unterschiedlich hohe Calciumanteile könnte Folgendes zu beobachten sein:

$X = 20$, $Y = 35$ – Das Glas enthält mehr Y^+ als Ca^+ , daher wird die Y-Verdrängung weiter in das Glas reichen und die Ca-Verdrängung wird eine nicht so große Rolle spielen. Zwischen den Phosphatketten bestehen kaum Calciumbrücken, die durchschnittliche Site-Größe müsste daher hier maximal sein (vergleichbar mit Ringgröße 8 - 9 ^[118,119]).

$X = 30$, $Y = 25$ – Hier enthält das Glas ungefähr gleich viel Y^+ wie Ca^+ , daher sollten beide Ionen etwa den gleichen Anteil zur Leitfähigkeit beitragen. Dies resultiert in ähnlichen Verdrängungsprofilen der beiden Ionen. Je größer der Radius des nativen Ions ist, desto weniger tief fällt das Profil bei vergleichbarer Bestrahlungsdauer aus.

Zwischen den Phosphatketten bestehen einige Calciumbrücken, daher müsste hier die durchschnittliche Site-Größe eine Mittelstellung einnehmen (vergleichbar mit Ringgröße 6 ^[118,119]).

$X = 40$, $Y = 15$ – In diesen Gläsern erfolgt die Y-Verdrängung vollständig und weniger tief, daher sollte die Calcium-Verdrängung nahezu vollständig vorliegen. Die Calcium-Verdrängung müsste demnach in diesem Fall das Profil dominieren, was in ausgeprägten PO_x -Profilen resultiert. Da die Phosphatketten hier überwiegend verbrückt sein müssten, sollte die durchschnittliche Site-Größe hier minimal sein (vergleichbar mit Ringgröße $3/4$ [118,119]).

Wird mit einem Ion bestrahlt, dessen Radius größer ist, als der des nativen Ions ($r_M > r_Y$), müsste immer eine Änderung der Struktur des betroffenen Netzwerks zusammen mit einer Bewegung des nativen Ions und des Calciums zu beobachten sein.

Dies liegt geometrisch darin begründet, dass ein größeres Ion mehr Platz braucht, die Sites im Glasnetzwerk daher also geweitet werden müssen. Zusätzlich dazu weisen größere Ionen eine andere Ladungsdichte auf, als es kleinere Ionen tun. Somit unterstützen die COULOMB-Wechselwirkungen die geometrischen Anforderungen des größeren Ions. Es wäre auch naheliegend, wenn das größere Ion nicht vollständig in das Glasnetzwerk eingebaut werden kann, dass sich eine Schicht bestehend aus dem M^+ -Ion an der Vorderseite des Glases ausbildet.

Eine Bestrahlung mit einem Ion, dessen Radius kleiner ist als der des nativen Ions ($r_M < r_Y$), könnte zu einem Austausch des nativen durch das M^+ -Ion oder zur Ausbildung einer Mischzone führen. Die Profile sollten bei gleichen experimentellen Bedingungen weniger tief ausfallen, als die von Experimenten, bei denen der $r_M > r_Y$ gilt. Sind die Radien von M^+ und Y^+ gleich groß, könnte eine erhöhte Leitfähigkeit im Glas beobachtbar sein, auf Grund eines zusätzlichen mobilen Ladungsträgers. Weiterhin sollte der Einbau des M^+ -Ions in das Glasnetzwerk besser möglich sein.

Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wird an dieser Stelle der Fremdionenfaktor f eingeführt.

Fremdionenfaktor f

Der Fremdionenfaktor f beschreibt wie in Gleichung 5-19 dargestellt, das Radien-Verhältnis des M^+ -Ions zum nativen Ion.

$$f = \frac{r_{M^+}}{r_{Y^+}}$$

Gleichung 5-19: Fremdionenfaktor f als Radienverhältnis von eingetragener Ionenspezies M^+ und nativer Ionenspezies Y^+ .

Eine erste Vermutung lautet, dass je kleiner f ist, umso ausgeprägter die Tiefe des Transports im Glas vorliegen müssten. Diese Vermutung soll durch die hier angestellten Vergleiche überprüft werden.

Tabelle 5-23 enthält die Fremdionenfaktoren für die verschiedenen nativen Ionen und Emitterspezies M^+ .

Tabelle 5-23: Fremdionenfaktoren für die verschiedenen nativen Ionen und Emitterspezies M^+ .^[402]

	$r(M^+) / \text{pm}$	$r(Y^+) / \text{pm}$	f
Y = Na, M = K	138	102	1.35
Y = Na, M = Rb	152	102	1.49
Y = Na, M = Cs	167	102	1.63
Y = K, M = K	138	138	1
Y = K, M = Rb	152	138	1.1
Y = K, M = Cs	167	138	1.2
Y = Rb, M = K	138	152	0.9
Y = Rb, M = Rb	152	152	1
Y = Rb, M = Cs	167	152	1.09
Y = Cs, M = K	138	167	0.82
Y = Cs, M = Rb	152	167	0.91
Y = Cs, M = Cs	167	167	1

Über den Radius des nativen Ions sind NF und f miteinander verknüpft und können ineinander umgerechnet werden: $NF = \frac{r_p}{r_M} \cdot f$. Dieser Ausdruck spiegelt die Tatsache wider, dass das M^+ -Ion während des Experiments in das Glas-Netzwerk eindringen kann und dieses dabei verändert.

Gläser der Zusammensetzung $Na_{35}Ca_{20}P_{45}$ ($Ca_{20}Na$)

Die in diesem Abschnitt vorgestellten und miteinander verglichenen Proben weisen allesamt einen Calciumanteil von $x = 20$ mol-% auf. Das mobile Alkaliion ist in jedem der Fälle Natrium. Tabelle 5-24 listet die experimentellen Parameter sowie das Datum und den Experimentator der jeweiligen Messung auf. Für Details zu den Messungen wird auf die entsprechenden Dissertationen verwiesen.

Tabelle 5-24: Experimentelle Parameter der Bestrahlungen an $Ca_{20}Na$.

M^+	K^+	Cs^+
Datum	01-2012	10-2017
Quelle	PM ^[5]	AH
Position	E	B
U_{source} / V	100	240.6
$E / V/mm$	92.2	300
$T / ^\circ C$	97	110
t / h	493.7	300

Da der Netzwerk-Faktor des Glases mit 0.98 sehr nah an 1 liegt, wird von einer hohen Natrium- und Calcium-Mobilität ausgegangen. Unter Berücksichtigung des Fremdionenfaktors f , ist es denkbar, dass sich mit zunehmendem Radius des M^+ -Ions die Mobilitäten von Na^+ und Ca^{++} voneinander unterscheiden. Für alle drei Messungen gilt $r_M > r_Y$, weshalb erwartet wird, dass alle drei Profile Strukturveränderungen aufweisen, die sich in den PO_x -Signalen niederschlagen.

Abbildung 5-116 enthält ein Übersichtsdiagramm zu der Kaliumbestrahlung von $Ca_{20}Na$. Es ist zu erkennen, dass eine deutliche Verdrängung über die ersten 250 Sputtersekunden (sps) von Na^+ durch K^+ statt gefunden haben muss. Das Na^+ -Profil weist zwei Stufen auf, eine mit einem Wendepunkt bei etwa $t = 50$ sps und eine mit einem Wendepunkt bei $t = 200$ sps. Das Ca^+ -Signal hingegen zeigt nur eine leichte Verdrängung in den ersten 10 sps. Diesen Verlauf weisen auch die Signale von P^+ und PO^+ auf. Damit scheint sich K^+ in den ersten 10 nm vor dem Glas abgeschieden zu haben. Die PO_2^+ und PO_3^+ -Signalverläufe folgen qualitativ dem Verlauf von Na^+ .

Der K^+ -Eintrag bildet ein etwa 200 sps tiefes Plateau aus, gefolgt von einem exponentiellen Abfall auf 0 cts bei einer Tiefe, die etwa 400 sps entspricht. Dieser Verlauf ist auch deutlich im PO_4^+ -Signal wiederzufinden.

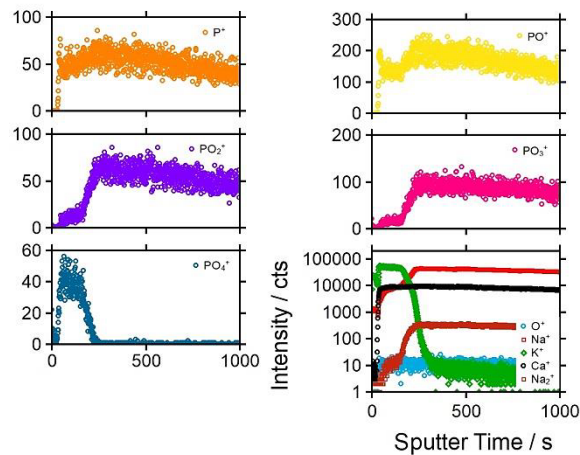


Abbildung 5-116: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $K^+@Ca_{20}Na$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Das Tiefenprofil der im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Cs^+ -Bestrahlung des $Ca_{20}Na$ -Glases ist in Abbildung 5-117 gezeigt. In der linken Hälfte ist das Konzentrations-Tiefenprofil von Cs^+ zu erkennen, der rechte Teil der Abbildung zeigt die entsprechenden PO_x -Signale.

Über die ersten 400 nm ist eine leichte Verdrängung im Ca^{++} -Signal zu erkennen. Das Na^+ -Signal weist zunächst eine Anreicherung in den ersten 40 nm auf, gefolgt von einer abgereicherten Zone bis zu einer Tiefe von 400 nm. Als Stellvertreter für das in der Detektorsättigung verlaufende Cs^+ -Signal wurde das Signal von CsO^+ dargestellt. Dieses weist eine erhöhte Intensität in den ersten 400 nm auf, fällt danach allerdings nicht auf 0 cts ab, sondern verläuft für den Rest des Profils konstant bei etwa 1000 cts. Die PO_x -Signale unterstützen die Vermutung, dass Ca^{++} aus dem oberflächennahen Bereich verdrängt wurde durch über die ersten 400 nm ansteigende Signale von PO_2^+ und PO_3^+ .

Wie Abbildung 0-103 in Anhang D zeigt, konnte nach der Langzeitmessung die Abscheidung einer silbrigen kristallinen festen Schicht auf der Oberfläche der Vorderseite beobachtet werden.

Zusammen mit dem Tiefenprofil liegt es nahe anzunehmen, dass sich auf der Oberfläche des Glases eine Mischung aus Natrium- und Cäsiumoxiden abgeschieden hat. Wie die Strom-Zeit-Daten in Abbildung 0-104 zeigen, brach nach 125 Stunden der Rückseitenstrom ein. Dies ist auf eine durchgebrannte Emitterheizung zurückzuführen.

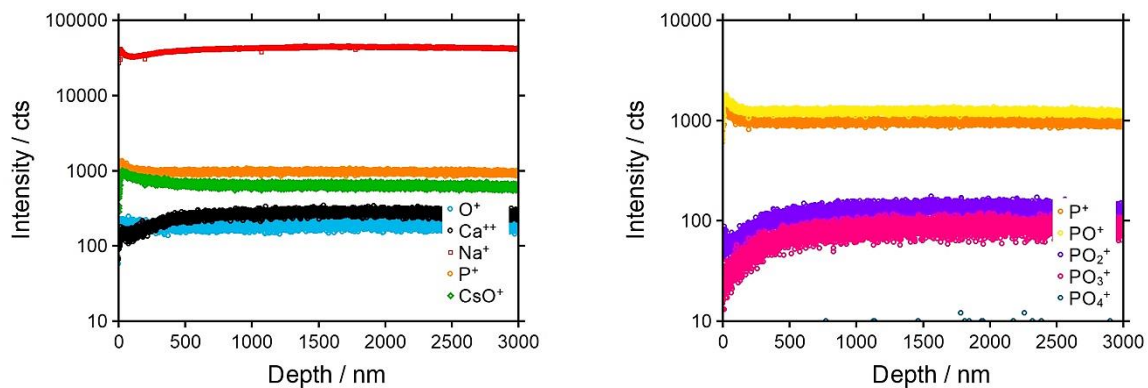


Abbildung 5-117: Konzentrations-Tiefenprofil für die Langzeitbestrahlung von Ca20Na mit Cs⁺.

Die Profile für die Kalium- und Cäsiumbestrahlung an den Ca20Na-Gläsern unterscheiden sich deutlich. Das Cs⁺-Profil ist viel tiefer, obwohl die effektive Dauer der Bestrahlung nur etwa ein Viertel der Dauer des K⁺-Experimentes betrug. Die Erwartung, dass das Cs⁺-Profil das tiefste in dieser Gruppe der Gläser darstellt, konnte somit bestätigt werden.

In den vorgestellten Bestrahlungen der Ca20Y-Gläser ist die Ausbildung einer dünnen Metallschicht auf der Vorderseite des Glases erkennbar. Weiterhin verlaufen die Signale von P⁺ und PO⁺ konform mit den Signalen der Calcium-Spezies und geben so Auskunft über die Brücken zwischen den Phosphatketten. Durch die erhöhte Konzentration an nativen Ionen im Vergleich zum unbestrahlten Glas, müssen entweder ungünstigere Plätze besetzt oder umgebaut werden, was zu einer Veränderung in den Nachweiswahrscheinlichkeiten in den PO₂⁺-, PO₃⁺- und PO₄⁺- Signalen führt.

Gläser der Zusammensetzung $\text{Na}_{25}\text{Ca}_{30}\text{P}_{45}$ (Ca_{30}Na)

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Messungen, die an Ca_{30}Na -Gläsern durchgeführt wurden, diskutiert. Wie Tabelle 5-25 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die experimentellen Bedingungen deutlich in Bezug auf die Bestrahlungsdauer und die angelegte Beschleunigungsspannung.

Tabelle 5-25: Experimentelle Parameter der Bestrahlungen an Ca_{30}Na .

M^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Datum	09-2013	06-2013	12-2011
Quelle	AH ^[398]	PM ^[5]	PM ^[5]
Position	B	B	G
$U_{\text{source}} / \text{V}$	134.7	100	100
$E / \text{V/mm}$	150	112.48	222
$T / ^\circ\text{C}$	100	95	100
t / h	120	36.96	223.2

Da weder NF noch f von der molaren Zusammensetzung des Glases abhängen, werden für die Ca_{30}Na -Gläser die gleichen Erwartungen gestellt, wie sie schon für die Ca_{35}Na -Gläser formuliert wurden.

Abbildung 5-118 zeigt ein Übersichtsdiagramm für die Bestrahlung von Ca_{30}Na mit K^+ . Das Diffusionsprofil von Na_2^+ und K^+ liegt bei etwa 400 sps. Im Na_2^+ -Signal ist eine signifikante Doppelstufe erkennbar. Das Ca^{++} -Signal steigt zu Beginn des Profils über die ersten 10 sps auf Bulkniveau an und verläuft dort für den Rest des Profils konstant.

In allen Phosphorsignalen sind starke Veränderungen beobachtbar: Das PO_4^+ -Signal weist ein breites Plateau über die ersten 400 sps auf, anschließend fällt es steil auf eine Intensität von 0 cts ab. Die Signalverläufe von PO_2^+ und PO_3^+ verlaufen invers zum Signal von PO_4^+ und folgen damit in etwa dem Verlauf von Na_2^+ , mit der Ausnahme, dass Na_2^+ nicht vollständig verdrängt ist, die PO_2^+ und PO_3^+ -Ionen dagegen schon. Der Anstieg der Signale von P^+ und PO^+ verläuft in zwei Stufen: Eine Stufe direkt zu Beginn des Profils und eine mit einem Wendepunkt bei etwa $t = 400$ sps.

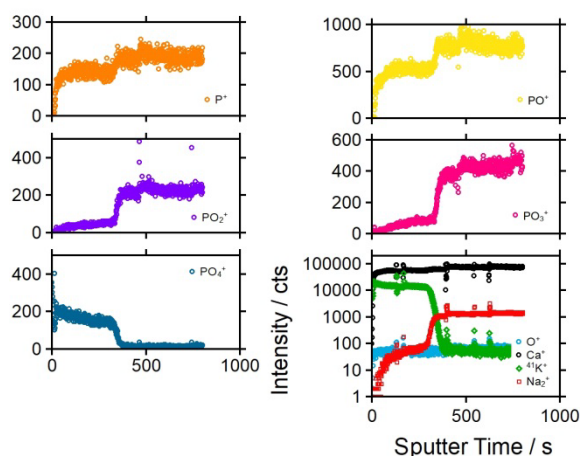


Abbildung 5-118: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $K^+@Ca_{30}Na$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Im Vergleich dazu weist das für die Bestrahlung mit Rb^+ erhaltene Profil in Abbildung 5-119 die folgenden Merkmale auf: Die Rb^+ -Spur schneidet die Na^+ -Spur bei 40 sps und die von Ca^{++} etwas tiefer, bei etwa 60 sps. Über die ersten etwa 40 sps bildet das Rb^+ -Signal ein Plateau aus, um dann steil auf einen Bereich nahe 0 cts abzufallen. Sowohl Na^+ als auch Ca^+ weisen eine Verdrängung in den ersten etwa 50 sps auf.

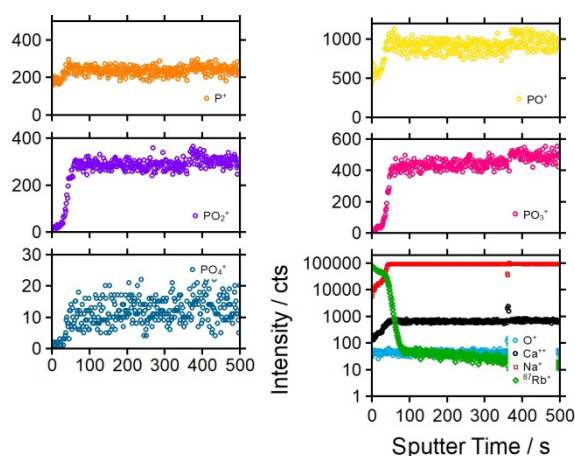


Abbildung 5-119: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $Rb^+@Ca_{30}Na$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

In allen Phosphorsignalen sind Veränderungen beobachtbar, allerdings fallen sie hier nicht so intensiv aus, wie bei der Bestrahlung mit K^+ . Die Signale von P^+ und PO^+ ähneln sich im Verlauf und zeigen in den ersten 25 sps eine geringere Intensität als im Bulk.

PO_2^+ , PO_3^+ und PO_4^+ weisen ebenfalls ähnliche Verläufe auf, bei denen sie in den ersten 25 sps ein Verdrängungsprofil ausbilden, um anschließend steil auf Bulkniveau anzusteigen.

Das in Abbildung 5-120 dargestellte Profil für die Bestrahlung mit Cs^+ zeigt ein Cs^+ -Signal, das bei etwa 100 sps das Na^+ -Signal und bei etwa 115 sps das Ca^{++} -Signal schneidet. Cs^+ zeigt wie K^+ und Rb^+ zuvor ein Plateau in den ersten 100 sps und sinkt im Bulkbereich exponentiell auf 0 cts ab.

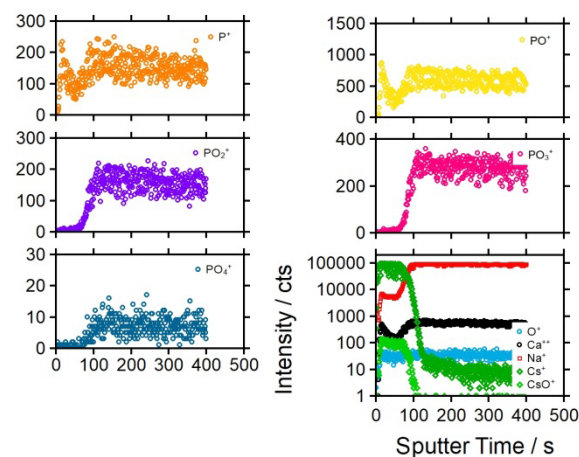


Abbildung 5-120: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $\text{Cs}^+@ \text{Ca}_{30}\text{Na}$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Sowohl das Na^+ - als auch das Ca^+ -Signal weisen eine intensive Doppelstufe auf. Dabei verläuft die erste Stufe sehr steil in den ersten 15 sps des Profils. Zu Beginn der zweiten Stufe ist eine Anreicherung erkennbar. Diese findet sich auch in den Verläufen von P^+ und PO^+ wieder. Weiterhin weisen diese beiden P-Spezies dort, wo auch Na^+ und Ca^+ ein lokales Minimum aufweisen, ebenfalls eins auf. Alle anderen Signale sind von diesen Änderungen aber ausgenommen, so dass Messartefakte vom ToF-SIMS ausgeschlossen werden können. PO_2^+ , PO_3^+ und PO_4^+ ähneln sich wieder im Verlauf und zeigen ein Verdrängungsprofil über die ersten 90 sps.

In allen Profilen weisen die Signale der Phosphorspezies deutliche Änderungen auf. Es ist erkennbar, dass bestimmte Verläufe und Formen der Signale markant sind und sich wiederholen. Es ist dabei möglich, Verläufe der Phosphor-Spezies bei den mobilen Ionen des Glases wiederzufinden und somit auf eine Änderung in der lokalen Struktur des Netzwerks zu schließen.

So korrelieren die Signale von **P⁺ und PO⁺** sehr häufig mit denen von Na⁺ und Ca⁺⁺ und könnten als **Marker für eine Änderung der Verbrückung der Phosphat-Ketten** beziehungsweise eine Änderung der Ringgrößen-Verteilung dienen.

Interessant ist auch, dass in allen Profilen, Na⁺ **einem zweistufigen Verlauf folgend verdrängt** wird. Dies könnte mit der erhöhten Mobilität von Na⁺ im Vergleich mit Ca⁺⁺ erklärt werden und wäre so auch kompatibel mit den Überlegungen zum NF und den Ringgrößen beziehungsweise der Site-Diskussion.

Der intensive Peak im PO₄⁺-Signal, der sich bei Bestrahlung mit K⁺ ausbildet, lässt sich in diesem Vergleich bei keinem anderen Bombardement finden und scheint daher eine K⁺-spezifische Eigenschaft sein.

Auf Grund der unterschiedlichen Bestrahlungszeiten ist es nicht möglich, anhand der vorliegenden Daten zu überprüfen, ob wie erwartet das tiefste und strukturell am stärksten veränderte Profil bei der Bestrahlung mit Cs⁺ auftritt.

Gläser der Zusammensetzung Na₁₅Ca₄₀P₄₅ (Ca40Na)

Der Vergleich der Messungen an den Ca40Na-Gläsern wird durch die ergänzenden Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermöglicht. Tabelle 5-26 listet die jeweiligen experimentellen Bedingungen auf. Für die 2012 durchgeführte K⁺-Bestrahlung konnten keine experimentellen Bedingungen herausgefunden werden. Wie bei den Ca30Na-Gläsern, werden auch für die Ca40Na-Gläser die gleichen Erwartungen gestellt, wie sie schon für die Ca20Na-Gläser formuliert wurden.

Tabelle 5-26: Experimentelle Parameter der Bestrahlungen an Ca40Na.

M ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Datum	05-2012	06-2017	08-2017
Quelle	JM ^[13]	AH	AH
Position	F	B	B
U _{source} / V	-	240.9	148.8
E / V/mm	-	300	300
T / °C	-	110	110
t / h	-	120	120

Die in Abbildung 5-121 dargestellte Übersicht der Konzentrations-Tiefenprofile für die Bestrahlung eines Ca40Na-Glases mit K^+ zeigt ein sehr schmales Elektrodifusionsprofil für K^+ . Das K^+ -Signal fällt bis zu einer Tiefe, die etwa 30 sps entspricht, sehr steil exponentiell und über die restliche Profiltiefe flacher ab. Dieser Profilverlauf erinnert an den im vorherigen Abschnitt diskutierten Verlauf, der bei Korngrenzendiffusion beobachtet werden kann. Das PO_4^+ -Signal folgt dem K^+ -Signal und auch P^+ und PO^+ weisen in den ersten 30 sps einen Abfall auf Bulkniveau auf. PO_2^+ und PO_3^+ weisen einen gegensätzlichen Verlauf auf, der so auch bei Na_2^+ wiederzufinden ist. In den ersten 30 sps steigen die Signalintensitäten auf Bulkniveau an. Im Ca^{++} -Signal ist bei $t = 15$ sps eine leichte Erhöhung der Intensität zu erkennen. Dies wurde auch im vorherigen Abschnitt bereits beobachtet und könnte mit einer möglichen Korngrenzendiffusion zusammenhängen.

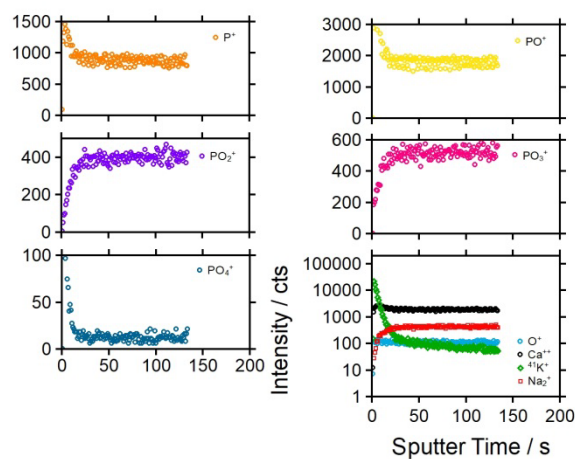


Abbildung 5-121: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für K^+ @Ca40Na (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Für die Bestrahlung mit Rb^+ ist das erhaltene Konzentrations-Tiefenprofil in Abbildung 5-122 dargestellt. Das Elektrodifusionsprofil auf der linken Seite der Abbildung zeigt die Ausprägung eines Rb^+ -Plateaus in den ersten etwa 50 nm der Probe. In den ersten ca. 10 nm des Profils sind ausschließlich Rb^+ und Na^+ detektiert worden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich hier eine legierungsähnliche $RbNa$ -Schicht vor dem Glas gebildet hat. Danach fällt das Rb^+ -Signal exponentiell über eine Tiefe von weiteren 70 nm auf 0 cts ab.

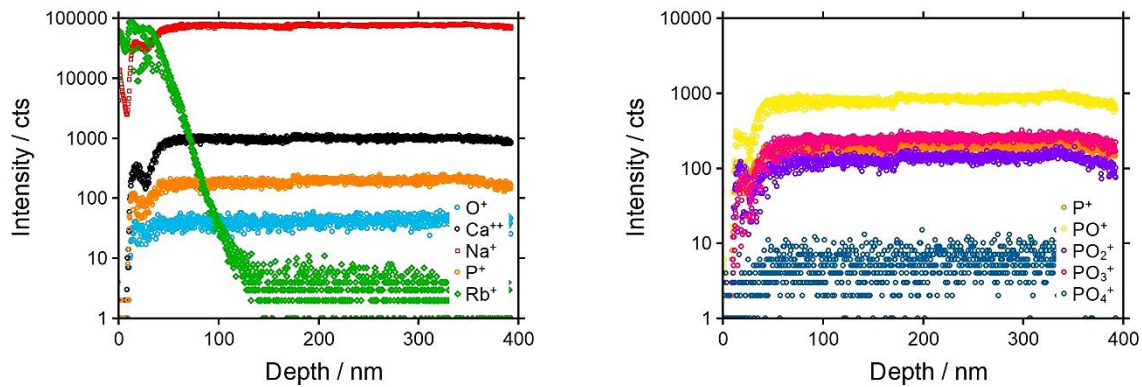


Abbildung 5-122: Konzentrations-Tiefenprofil für die Langzeitbestrahlung von Ca40Na mit Rb⁺.

Das Na⁺-Profil steigt in zwei Stufen auf Bulkniveau an. Die erste Stufe ist relativ steil und hat einen Wendepunkt bei etwa 25 nm. Die zweite Stufe hat ihren Wendepunkt bei 50 nm, in diesem Punkt kreuzt die Rb⁺-Spur auch die des Na⁺. Der zweistufige Anstieg auf Bulkniveau ist mit den gleichen Wendestellen auch in den Signalen von Ca⁺⁺ und allen PO_x⁺-Signalen mit Ausnahme von PO₄⁺ wiederzufinden. PO₄⁺ verläuft dabei sehr nah an der Detektionsgrenze, so dass keine zuverlässige Aussage über dessen Verlauf getroffen werden kann.

Abbildung 5-123 stellt das Konzentrations-Tiefenprofil für die Bestrahlung von Ca40Na mit Cs⁺ dar. Dieses Profil unterscheidet sich deutlich von den anderen beiden Bestrahlungen in dieser Gruppe. Der Cs⁺-Eintrag erstreckt sich über die komplette Profiltiefe von 700 nm. In den ersten 50 nm ist die Ausbildung eines Plateaus zu erkennen. Danach sinkt die Signalintensität von Cs⁺ um eine Größenordnung für eine Tiefe von etwa 100 nm, um danach exponentiell über die restlichen 500 nm des Profils um eine weitere Größenordnung abzunehmen.

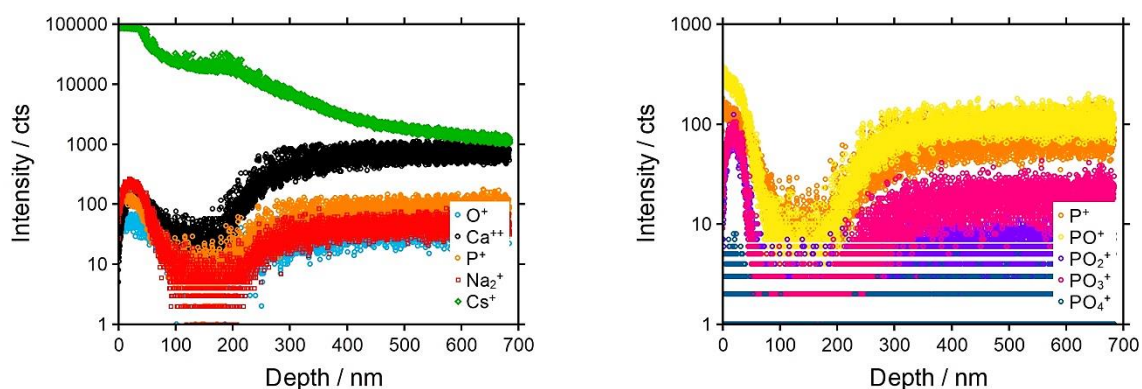


Abbildung 5-123: Konzentrations-Tiefenprofil für die Langzeitbestrahlung von Ca40Na mit Cs⁺.

Die Signale für Na_2^+ , Ca^{++} , PO_x^+ und O^+ verlaufen mit verschiedenen absoluten Intensitäten aber dem gleichen Trend: In den ersten 100 nm bilden sie einen Peak aus, durchlaufen in den nächsten 100 nm ein lokales Minimum und steigen dann auf Bulk-niveau an. Es ist das erste Mal, dass auch eine deutliche Veränderung des O^+ -Signals beobachtet werden kann. Die entsprechenden Strom-Zeit-Kennlinien für die Langzeitbestrahlungen von Ca40Na mit Rb^+ und Cs^+ befinden sich in Anhang D in Abbildung 0-105 und 0-106.

Für die Ca40Na-Gläser bestätigt sich also die über die Betrachtung von NF und f formulierten Vermutungen, dass mit zunehmendem Radius des eingetragenen Ions die Profiltiefe zunimmt. Allen drei Profilen ist weiterhin gemein, dass sie eine **Metallabscheidung auf der Vorderseite** aufweisen.

Gläser der Zusammensetzung $\text{K}_{25}\text{Ca}_{30}\text{P}_{45}$ (Ca30K)

In diesem Abschnitt werden drei Messungen an einem 30 mol-% haltigen Calcium-Phosphatglas vorgestellt, bei dem K^+ das native mobile Ion darstellt. Wie der unten stehenden Tabelle 5-27 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die experimentellen Bedingungen zwischen dem Experiment unter K^+ -Bestrahlung und denen unter Rb^+ - sowie Cs^+ -Bestrahlung stark. Ein quantitativer Vergleich ist daher maximal zwischen den letzteren beiden Experimenten möglich.

Tabelle 5-27: Experimentelle Parameter der Bestrahlungen an Ca30K.

M^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Datum	05-2015	02-2013	03-2013
Wer	JM ^[13]	PM ^[5]	PM ^[5]
Position	D	F	C
$U_{\text{source}} / \text{V}$	86.4	598	155
$E / \text{V/mm}$	150	908.81	906.43
$T / ^\circ\text{C}$	129 °C	95	95
t / h	175.6	87.84	87.84

Da der Netzwerk-Faktor im Glas mit 0.72 kleiner 1 ist, wird von einer mäßigen Kalium- und Calcium-Mobilität ausgegangen.

Die Mobilitäten sollten sich auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisses im Glas stark ähneln, könnten sich aber mit zunehmendem Radius des Bombarder-Ions leicht unterscheiden, so dass Kalium mobiler bleibt und tiefer ins Glas verdrängt wird als Calcium. In den zuletzt aufgeführten Bestrahlungen gilt, dass $r_M > r_Y$, weshalb erwartet wird, dass diese Profile Strukturveränderungen aufweisen, die in den Phosphor-Signalen mittels ToF-SIMS zu beobachten sind. Es gilt hierbei zu überprüfen, ob die Hypothese stimmt, dass mit abnehmendem Fremdionenfaktor f , Transport und Strukturveränderungen intensiver ausgeprägt werden. Ist dies der Fall, so sollte das tiefste und strukturell am stärksten veränderte Profil das der Cs^+ -Bestrahlung sein.

Prinzipiell könnte dies auch für $r_M = r_Y$ gelten, so dass auch im Kaliumbombardement Strukturveränderung erwartet werden könnten. Auf Grund der eher sanften experimentellen Bedingungen wird aber davon ausgegangen, dass das Profil sehr schmal ausgeprägt sein wird.

Da sich die Korrelations-Faktoren f in allen drei Fällen stark ähneln, wird erwartet, dass die Ausmaße von Transport und Strukturveränderung in allen drei Profilen ähnlich sein werden, so dass Feld und Temperatur keinen allzu großen Einfluss zeigen.

Abbildung 5-124 enthält das Tiefenprofil für das native Bestrahlungsexperiment. In den ersten 20 sps ist die Anreicherung von K^+ vor dem Glas zu erkennen. Das Bulkniveau von K^+ liegt einen Faktor drei höher als das Niveau dieser Anreicherung. Zudem sind starke Veränderungen in allen Phosphorsignalen zu verzeichnen. PO^+ und PO_3^+ ähneln sich im Verlauf und zeigen ein Verdrängungsprofil über die gleiche Tiefe wie die K^+ -Anreicherung. P^+ und PO_2^+ weisen einen Peak bei ca. 50 sps auf. Da sich eine solche Veränderung in keinem anderen Signal finden lässt, werden Messartefakte vom ToF-SIMS ausgeschlossen.

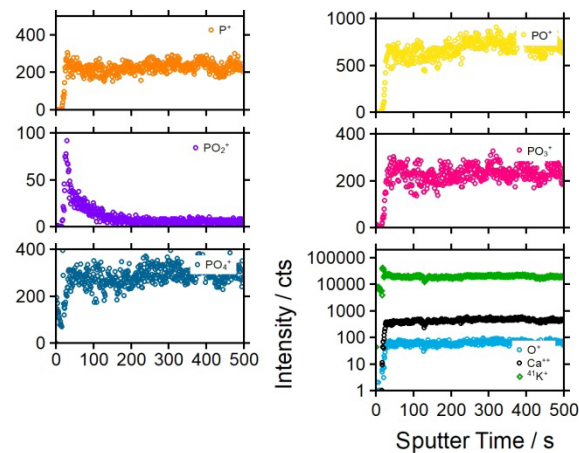


Abbildung 5-124: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $K^+@Ca30K$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Das PO_4^+ Signal zeigt einen steilen Anstieg zum Bulkniveau, wie alle anderen PO_x -Signale auch, allerdings weist es ebenfalls eine Art Anreicherung im Bereich der ersten 20 sps auf. Mit Hilfe einer geeigneten Skalierung oder Normierung des Profils könnte es möglich sein, durch diese Veränderungen in den PO_x -Signalen zwischen dem eingetragenen und dem verdrängten Kalium zu unterscheiden.

Im Vergleich dazu weist das in Abbildung 5-125 dargestellte Profil der mit Rb^+ bestrahlten Probe einen Schnittpunkt zwischen dem Rb^+ - und dem $^{41}K^+$ -Signal bei etwa 160 sps und mit Ca^{++} bei etwa 500 sps auf. In den ersten 25 sps zeigt sich ein Bereich, in dem nur K^+ und Rb^+ vorliegen. Die Signale der anderen Elemente steigen erst ab $t = 25$ sps an, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich hier eine Schicht aus K und Rb vor dem Glas gebildet hat. Das Bulkniveau von K^+ liegt drei Größenordnungen höher als das Niveau von K^+ vor dem Glas. Das Rb^+ -Signal durchläuft im Glas zunächst ein etwa 50 sps breites lokales Maximum und fällt dann bis zu einer Tiefe von etwa 750 sps exponentiell ab. Alle PO_x -Signale verlaufen ähnlich zueinander und der Verlauf des Ca^{++} -Signals ähnelt dem von P^+ und PO^+ .

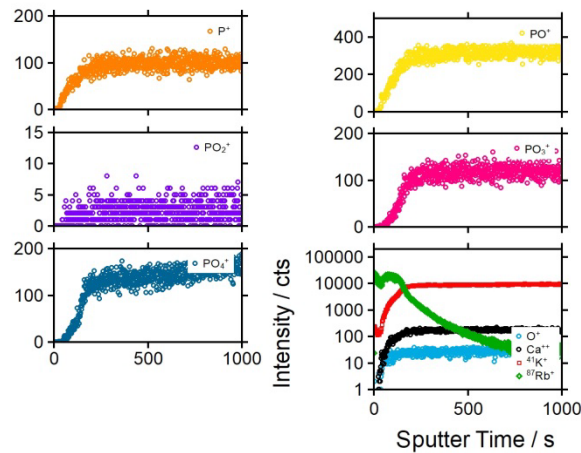


Abbildung 5-125: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für Rb⁺@Ca₃₀K (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P⁺ (oben links), PO⁺ (oben rechts), PO₂⁺ (Mitte links), PO₃⁺ (Mitte rechts), PO₄⁺ (unten links).

Das in Abbildung 5-126 dargestellte Profil für die Cs⁺-Bestrahlung weist einen Schnittpunkt des Cs⁺-Signals mit ⁴¹K⁺ bei etwa 100 sps und mit Ca⁺⁺ bei etwa 150 sps auf. In den ersten 100 sps bildet sich ein Cs⁺-Plateau aus, das bis ca 150 sps steil abfällt, dann seine Steigung abrupt ändert und über die restlichen 650 sps flach auf 0 cts abfällt. Im K⁺-Signal ist eine leichte Modulation der Steigung des Signals im Bereich des Cs⁺-Plateaus zu sehen.

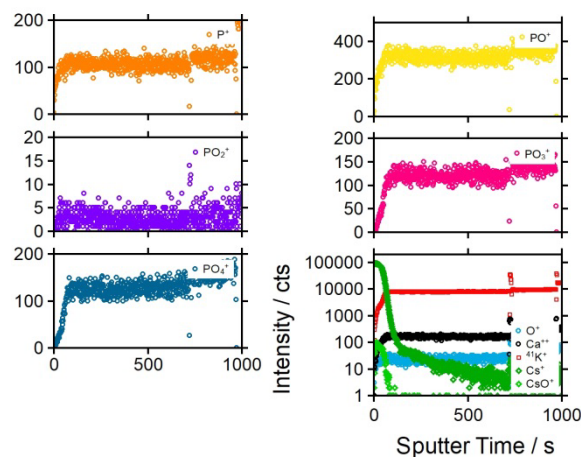


Abbildung 5-126: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für Cs⁺@Ca₃₀K (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P⁺ (oben links), PO⁺ (oben rechts), PO₂⁺ (Mitte links), PO₃⁺ (Mitte rechts), PO₄⁺ (unten links).

Diese Modulation findet sich auch in den Signalen von PO₃⁺ und PO₄⁺ wieder. Die Kurven verlaufen qualitativ und quantitativ sehr ähnlich. PO⁺ und Ca⁺⁺ weisen einen ähnlichen Anstieg zu Beginn, sowie einen parallelen Signalverlauf im Profil auf.

Das Signal von K^+ zeigt zu Beginn eine ähnliche Steigung wie das von PO^+ und Ca^{++} , wird aber nach der Modulation flacher.

Die Tiefenprofile der Ca30K-Gläser zeigen alle sehr ähnliche Verläufe in den Signalen der PO_x -Spezies. Weiterhin ist in allen Profilen eine Abscheidung des M^+ -Ions auf der Vorderseite des Glases zu beobachten. Trotz der stark verschiedenen experimentellen Bedingungen ist zu erkennen, dass auch hier das tiefste Profil bei der Bestrahlung mit Cs^+ auftritt. Die K^+ - und Ca^{++} -Bewegung ist nicht allzu stark ausgeprägt, wie es durch Betrachtung von NF und f vorhergesagt werden konnte.

Trotzdem ist die Bestrahlung, die die stärksten Veränderungen in den PO_x -Signalen hervorruft nicht, wie angenommen, die unter Cs^+ -Bestrahlung sondern die unter K^+ -Bestrahlung. Die Veränderungen in den PO_x -Spezies könnte demnach gegebenenfalls auch eine Besonderheit des Zusammenspiels aus K^+ mit dem Glasnetzwerk sein.

Im Vergleich zu den natriumhaltigen Calcium-Phosphatgläsern fallen die Veränderungen in den Ca30K-Gläser deutlich weniger intensiv und weniger markant aus. Dies kann damit erklärt werden, dass im Fall der Ca30K-Gläser der NF kleiner 1 ist und somit eine breitere Ringgrößen-Verteilung im Glas-Netzwerk vorliegt. Daher ist die Glas-Struktur von vorne herein ausgelegt dafür, Ionen einzulagern, die einen anderen Radius als das native Ion haben. Somit ist ein intensiver Umbau der Struktur (Umlagerung von Calciumbrücken, Ringweitung, Änderung der Ringgröße) nicht notwendig, sondern es findet lediglich ein Hopping der K^+ von Plätzen am Glasanfang zu Plätzen in Richtung Bulk statt, korreliert mit der Einlagerung von Rb^+ / Cs^+ -Ionen in größere und für K^+ ungünstigere Plätze.

Zusätzlich könnte es sein, dass Kalium auf Grund seines größeren Radius weniger stark in den Sites gebunden ist und sich daher leichter als das Natrium im Fall der Natriumgläser zum Hopping aktivieren lässt.

Gläser der Zusammensetzung $Rb_{25}Ca_{30}P_{45}$ ($Ca_{30}Rb$)

Tabelle 5-28 enthält die experimentellen Parameter der Messungen für die im Folgenden vorgestellten $Ca_{30}Rb$ -Gläser. Der NF beträgt für diese Gläser 0.67, f beträgt 0.9 für die Bestrahlung mit K^+ , 1 für Rb^+ und 1.09 für Cs^+ . Durch den relativ niedrigen NF-Faktor besteht daher bereits eine breite Site-Verteilung im Glas, so dass nicht viel vom Glas-Netzwerk umgebaut werden muss und die Änderungen in den PO_x -Signalen nur im Glasanfang, aber nicht über das gesamte Profil vermutet werden.

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass eine geringe Bewegung der mobilen Ionen zu verzeichnen sein wird. Zusätzlich dazu kann an diesem Glas beobachtet werden, wie sich der Wechsel von $r_M < r_Y$ zu $r_M > r_Y$ auf die PO_x -Signale auswirkt. Für das Profil unter Cs^+ -Bestrahlung wird erwartet, dass zumindest P^+ und PO^+ ein doppelstufiges Profil aufweisen. Weiterhin sollten die Ca^{++} - und Rb^+ -Ionen stufenweise im Glas verdrängt werden. Die Cs^+ -Ionen hingegen sollten nur eine einfache Diffusionskante zeigen. Mit den Doppelstufen in den Signalen von P^+ und PO^+ geht einher, dass sich vor dem Glas eine Metallschicht ausgebildet hat.

Tabelle 5-28: Experimentelle Parameter der Bestrahlungen an $Ca_{30}Rb$.

M^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Datum	01-2013	11-2012	03-2013
Quelle	PM ^[5]	JM ^[13]	PM ^[5]
Position	A	A	A
U_{source} / V	300	-	853
$E / V/mm$	909	-	909.38
$T / ^\circ C$	95	-	95
t / h	504	-	1260

Abbildung 5-127 enthält die Tiefenprofile, die für die Bestrahlung des $Ca_{30}Rb$ -Glases mit K^+ -Ionen erhalten wurden. In den ersten 25 sps weist das K^+ -Signal ein deutliches Maximum auf. Der anschließende Abfall auf ein Niveau von 100 cts erfolgt über weitere 25 sps. Ein Rückgang auf 0 cts ist über die restliche Profiltiefe nicht zu beobachten.

Ca^{++} und Rb^+ weisen einen sehr ähnlichen Signalverlauf auf: In den ersten 30 sps steigen ihre Signalintensitäten monoton auf Bulkniveau an. Die Signale von P^+ und PO^+ hingegen fallen über das gesamte Profil auf 0 cts ab. Die Signale der restlichen PO_x -Spezies weisen ein lokales Maximum in den ersten 20 sps auf. Dieses ähnelt deutlich dem Maximum, wie es im K^+ -Signal zu beobachten ist.

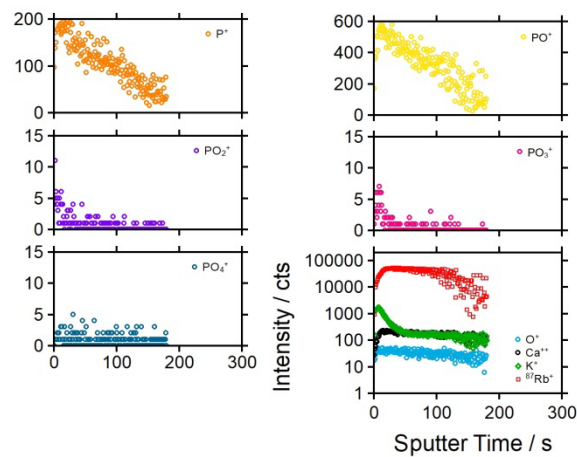


Abbildung 5-127: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $\text{K}^+@ \text{Ca}_{30}\text{Rb}$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Abbildung 5-128 stellt das für die native Bestrahlung von Ca_{30}Rb mit Rb^+ erhaltene Profil dar. Hier ist eine deutliche Anreicherung von Rb^+ in den ersten 20 sps des Profils zu erkennen. Im Vergleich zum Bulkniveau am Ende des Profils, liegt auch noch über weitere 75 sps eine Anreicherung an Rb^+ vor. Die Signale für P^+ und PO^+ sind beide zu Beginn des Profils am intensivsten und fallen über die gesamte Profiltiefe auf 0 cts ab. Das Ca^{++} -Signal steigt über die ersten 20 sps des Profils an und verläuft ab dort auf Bulkniveau.

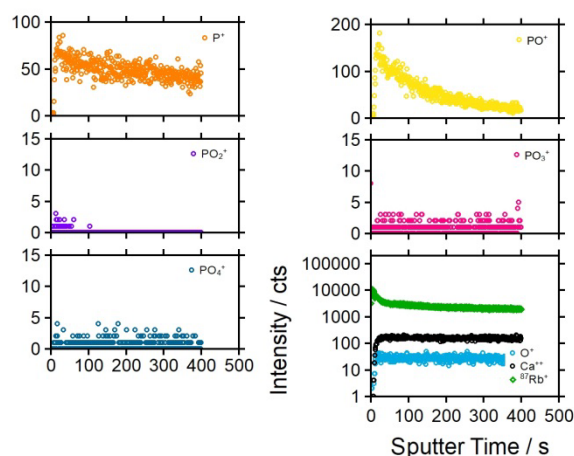


Abbildung 5-128: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $\text{Rb}^+@ \text{Ca}_{30}\text{Rb}$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Das für die Bestrahlung von Ca_{30}Rb mit Cs^+ erhaltene Profil ist in Abbildung 5-129 dargestellt. Wie erwartet, weisen die Signale von P^+ und PO^+ ein doppelstufiges Verhalten auf. Die erste Stufe in den ersten 100 sps ist auf die Abscheidung von Cs^+ , Rb^+ und Ca^+ auf der Glasvorderseite zurückzuführen.

PO_2^+ und PO_3^+ weisen im Bereich von 100 bis 200 sps eine Anhäufung auf. Ab etwa 350 sps ist das Bulkniveau von Rb^+ und Ca^+ erreicht. Hier befindet sich auch der Wendepunkt im Cs^+ -Signal.

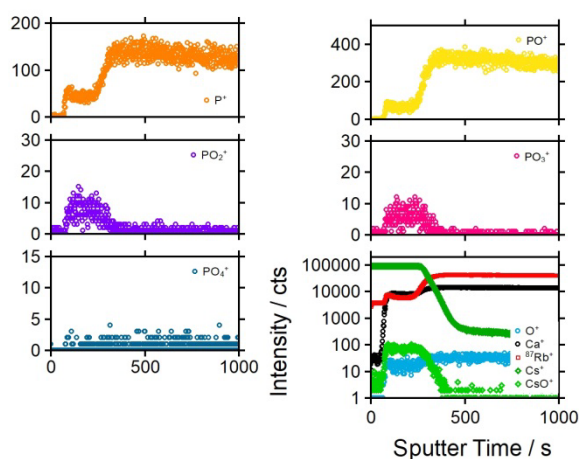


Abbildung 5-129: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $\text{Cs}^+@ \text{Ca}_{30}\text{Rb}$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Damit zeigt die Messung von Cs^+ am Ca_{30}Rb -Glas die intensivsten Änderungen in der Glasmatrix. Das ist nach den voran gegangenen Überlegungen zu f nicht verwunderlich. Allerdings müsste demnach das zweitintensivste Profil unter der Bestrahlung mit K^+ entstehen. Dass dies nicht der Fall ist, wird darauf zurückgeführt, dass die experimentellen Bedingungen zu verschieden waren, um einen quantitativen Vergleich durch zu führen.

Gläser der Zusammensetzung $\text{Cs}_{25}\text{Ca}_{30}\text{P}_{45}$ (Ca_{30}Cs)

In diesem Glas liegt der für dieses Glassystem niedrigste NF-Wert mit 0.59 vor, weshalb erwartet wird, dass die Mobilität des Ca^+ hier am schwächsten und die von Cs^+ mäßig sein wird. Da für die Gläser gilt $r_M \leq r_Y$, wird erwartet, dass das Profil der bestrahlenden Ionen zum Bulk hin sehr flach und das Cs^+ -Verdrängungsprofil flach im Vergleich zu den zuvor besprochenen Verdrängungsprofilen ausfällt. Das M^+ -Profil sollte zwei Bereiche aufweisen. Einen Bereich, in der die Anreicherung von M^+ gefolgt von einem steilen Abfall des M^+ -Signals zu erkennen ist. Die Profiltiefe der Anreicherung im M^+ -Signal sollte mit den Änderungen in den PO_2^{+-} , PO_3^{+-} und PO_4^{+-} -Signalen, sowie der Cs^+ -Verdrängung korrelieren. Der zweite Bereich des Profils sollte der sein, in dem das M^+ -Signal flach zum Bulk hin abfällt. Tabelle 5-29 enthält die experimentellen Parameter der im Folgenden vorgestellten Messungen.

Tabelle 5-29: Experimentelle Parameter der Bestrahlungen an Ca_{30}Cs .

M^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Datum	04-2017	12-2013	01-2014
Quelle	AH	DB ^[14]	JM ^[13]
Position	A	B	E
$U_{\text{source}} / \text{V}$	67.2	-	-
$E / \text{V/mm}$	300	909	-
$T / ^\circ\text{C}$	110	95	-
t / h	120	-	-

Abbildung 5-130 zeigt die Profile, die für die K^+ -Bestrahlung erhalten wurden. Das K^+ -Profil zeigt in den ersten 400 nm eine Anreicherung der K^+ -Ionen und fällt anschließend monoton über eine Tiefe von 1600 nm auf 0 cts ab. Das Cs^+ -Profil weist ebenfalls eine Anreicherung direkt zu Beginn des Profils auf, gefolgt von einem Anstieg auf Bulkniveau.

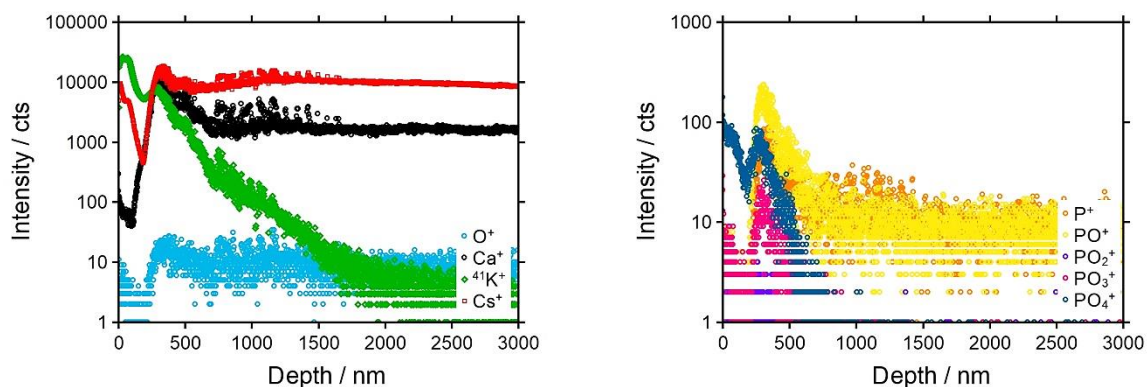


Abbildung 5-130: Konzentrations-Tiefenprofil für die Langzeitbestrahlung von Ca30Cs mit K^+ .

Diesen Verlauf zeigen auch die Profile von Ca^+ und O^+ . Die Signale von P^+ , PO^+ und PO_2^+ steigen ab einer Tiefe von etwa 250 nm steil an, durchlaufen ein lokales Maximum bei einer Tiefe von 500 nm und fallen anschließend wieder auf Bulk-niveau ab. PO_4^+ und PO_3^+ weisen wie K^+ und Cs^+ eine Anreicherung in den ersten 250 nm auf. Die entsprechende Strom-Zeit-Kennlinie ist in Anhang D in Abbildung 0-107 abgebildet.

Für das in Abbildung 5-131 gezeigte Profil das durch Rb^+ -Bestrahlung erhalten wurde, sind die Verhältnisse ähnlich. Die Signale von P^+ und PO^+ weisen einen steilen Anstieg auf Bulk-niveau ab 50 sps auf. In diesem Bereich zeigen die restlichen PO_x -Signale einen Peak. Ab etwa 200 sps liegen die Intensitäten von PO_2^+ , PO_3^+ und PO_4^+ bei 0 cts. Das Ca^+ -Profil verläuft wie die Signale von P^+ und PO^+ . Der Eintrag von Rb^+ führt in den ersten 200 sps zur Ausbildung eines breiten lokalen Maximums. Anschließend fällt das Rb^+ -Signal bis etwa 400 sps auf 100 cts ab. Das CsO^+ -Profil weist eine leichte Verdrängung in den ersten 80 sps auf. Neben Cs^+ -Ionen sind auch Rb^+ -Ionen vor dem Glas detektiert worden.

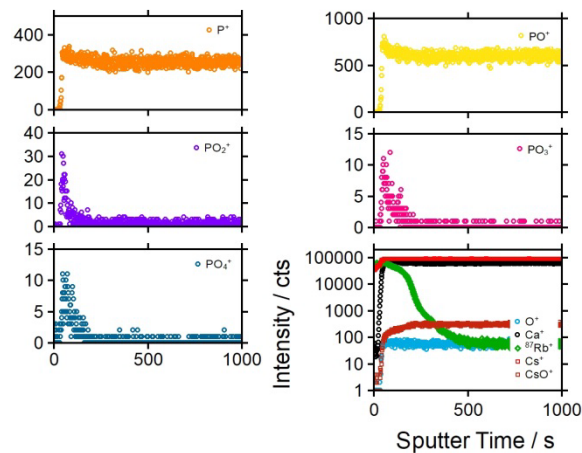


Abbildung 5-131: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $\text{Rb}^+@Ca30Cs$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Für das Nativionen-Experiment mit Cs^+ ist das erhaltene Profil in Abbildung 5-132 dargestellt. Die Verläufe liefern nur wenige Informationen. Trotzdem ist in den Signalen von PO_2^+ , PO_3^+ und PO_4^+ ein Peak in den ersten 100 sps zu erkennen, wie er auch in den anderen Profilen des Ca30Cs -Glases zu beobachten ist. Der Verlauf des Ca^+ -Signals weist eine minimale Verdrängung in den ersten 20 sps auf. In diesem Bereich weisen sowohl das Cs^+ -Signal als auch die Signale von P^+ und PO^+ eine leichte Erhöhung ihrer Intensität auf.

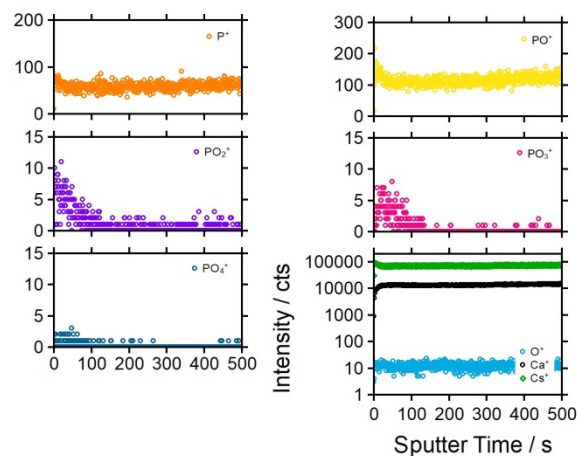


Abbildung 5-132: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $\text{Cs}^+@Ca30Cs$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Für die Ca30Cs -Gläser kann das zweigeteilte Verhalten im Verlauf des M^+ -Profils auf die Site-Verteilung zurückgeführt werden. Das Verhalten scheint damit eine Eigenschaft von Bestrahlungen zu sein, für die $r_M < r_Y$ gilt.

Dies stellt einen deutlichen Zusammenhang mit f dar. Interessanterweise ist auch im Fall der Ca_{30}Cs -Gläser eine Abscheidung der Alkalimetalle vor dem Glas zu beobachten. Diese ist im Fall des Nativionenexperimentes noch nicht deutlich ausgeprägt.

Gläser der Zusammensetzung $\text{Y}_{35}\text{Ca}_{20}\text{P}_{45}$ (Ca_{20}Y) mit $\text{Y} = \text{M}$

Um zu überprüfen, wie sich der Calciumanteil auf den Verlauf der Profile und die durch die Bestrahlung induzierten Strukturveränderungen auswirkt, werden an dieser Stelle die Nativionenexperimente der Ca_{20}Y -Gläser untersucht. Tabelle 5-30 enthält dabei die experimentellen Parameter der von J. MARTIN durchgeführten Experimente.^[13]

Tabelle 5-30: Experimentelle Parameter für die Nativionenmessungen an Ca_{20}Y -Gläsern.

$\text{M}^+ = \text{Y}^+$	K^+	Rb^+	Cs^+
Datum	05-2016	01-2016	02-2016
Position	B	A	B
$U_{\text{source}} / \text{V}$	119.85	71.85	160.2
$E / \text{V/mm}$	150	150	150
$T / ^\circ\text{C}$	66.7	54.6	41.4
t / h	227.08	432.92	204.64

Die NF liegen mit 0.72 (K^+), 0.65 (Rb^+) und 0.59 (Cs^+) jenseits von 1 (dies entspricht einer breiten Ringgrößen-Verteilung), dafür sind die Korrelations-Faktoren in allen drei Experimenten 1. Es sollte daher möglich sein, anhand der Signaländerungen im nativen Ion und den PO_x -Signalen, die durch die Bestrahlung hervorgerufenen Änderungen zu verfolgen.

Da die Plätze im Cs^+ -Glas im Vergleich zu den anderen Gläsern besonders weit sein sollten, müsste hier die Strukturveränderung am besten zu beobachten sein, da die Auswirkungen vom Cs^+ -Eintrag auf das Netzwerk besonders groß sein müssten. Andererseits ist der Radius von Kalium am ehesten vergleichbar mit denen der P^{+} - und Ca^{++} -Ionen, so dass im Kaliumglas das tiefste Veränderungsprofil erwartet wird.

Im Vergleich zu den Nativionenbestrahlungen an den Ca30K- und Ca40K-Gläsern wird auf Grund der Stöchiometrie erwartet, dass die K⁺-Verdrängung im Ca20Glas über eine längere Distanz ausgeprägt sein sollte, so dass nur ein geringer Anteil der Ladungsbewegung im Glas durch Calcium-Transport induziert wird. Demnach sollten die Profile im Quervergleich die mit der geringsten Profiltiefe sein.

Abbildung 5-133 enthält das Profil der Bestrahlung mit K⁺ auf Ca20K. Die Calcium- und Sauerstoff-Ionen zeigen in den ersten 10 sps ein schmales Verdrängungsprofil. Die K⁺-Ionen sind zu Beginn des Profils leicht angereichert. Das K⁺-Signal fällt anschließend bis etwa 350 sps auf Bulkniveau ab. In allen PO_x-Signalen ist eine Veränderung erkennbar. P⁺, PO⁺ und PO₃⁺ zeigen in den ersten 10 sps einen Anstieg von einer Anfangsintensität auf Bulkniveau.

Das PO₄⁺-Signal zeigt in den ersten 30 sps eine erhöhte Intensität und fällt im weiteren Verlauf des Profils auf Bulkniveau ab. Das PO₂⁺-Signal zeigt zwischen 15 und 500 sps ein breites lokales Maximum. Im Bulkbereich fällt das Signal auf 0 cts ab.

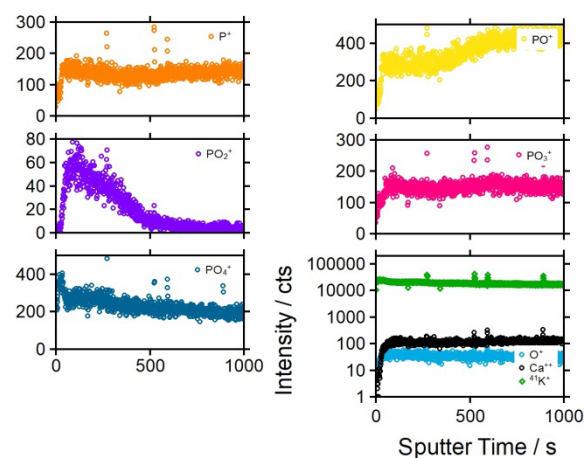


Abbildung 5-133: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für K⁺@Ca20K (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P⁺ (oben links), PO⁺ (oben rechts), PO₂⁺ (Mitte links), PO₃⁺ (Mitte rechts), PO₄⁺ (unten links).

Auch für das Rb⁺-Experiment zeigen die Signale von P⁺ und PO⁺ in den ersten 10 sps ein sehr schmales Verdrängungsprofil. Wie Abbildung 5-134 zeigt, ist dies auch im Signal der Ca-Spezies zu beobachten. Über einen Bereich von 0 bis 100 sps weisen die Signale von PO₂⁺, PO₃⁺ und PO₄⁺ einen unterschiedlich stark ausgeprägten Peak auf. Da die Signale beider Rb⁺-Spezies im Bereich der Detektor-Sättigung liegen, ist es nicht möglich, eine Aussage über eine etwaige Anreicherungszone zu treffen.

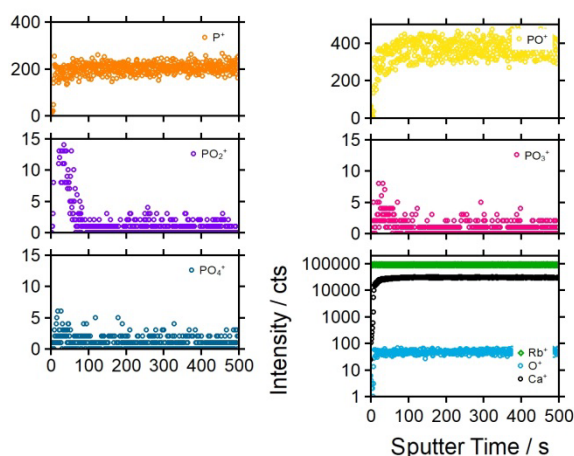


Abbildung 5-134: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $\text{Rb}^+@ \text{Ca}_{20}\text{Rb}$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P (oben links), PO (oben rechts), PO_2 (Mitte links), PO_3 (Mitte rechts), PO_4 (unten links).

Für das in Abbildung 5-135 dargestellte Cs^+ -Nativionenexperiment ist in den Signalen von P^+ und PO^+ ein deutlicher Peak bei 250 sps zu erkennen. Im Bulkbereich verlaufen die Signale nahe 0 cts. Dieser Verlauf ist auch in den Signalen von PO_2^+ und PO_3^+ wiederzufinden. Das PO_4^+ -Signal ist nicht intensiv genug für eine zuverlässige Aussage.

Das Ca^+ -Signal zeigt über die ersten 500 sps eine breite Anreicherung. In diesem Bereich ist auch das Cs^+ -Signal deutlich angereichert. Der Verlauf auf Bulkniveau beginnt für Ca^+ und Cs^+ ab etwa 500 sps. Zu Beginn des Profils ist eine sehr schmale Verdrängung von Ca^+ und eine ebenfalls sehr schmale Anreicherung von Cs^+ zu erkennen.

In allen Nativionenbestrahlungen an Ca_{20}Y -Gläsern ist die beginnende **Ausbildung einer dünnen Metallschicht auf der Vorderseite des Glases** erkennbar. Weiterhin verlaufen die **Signale von P^+ und PO^+ konform mit den Signalen der Ca^+ -Spezies** und geben so **Auskunft über die Brücken zwischen den Phosphatketten**.

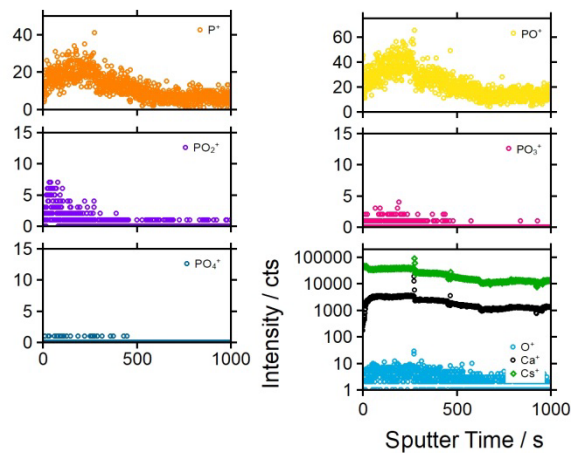


Abbildung 5-135: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für Cs⁺@Ca₂₀Cs (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P⁺ (oben links), PO⁺ (oben rechts), PO₂⁺ (Mitte links), PO₃⁺ (Mitte rechts), PO₄⁺ (unten links).

Dies wird besonders deutlich im Profil des Cs⁺-Experiments. Durch die erhöhte Konzentration an nativen Ionen im Vergleich zum unbestrahlten Glas müssen entweder energetisch ungünstigere Plätze besetzt oder Sites umgebaut werden, was in beiden Fällen zu einer **Veränderung in den Nachweiswahrscheinlichkeiten in den PO₂⁺-, PO₃⁺- und PO₄⁺-Signalen** führt. Der **Einbau des M⁺-Ions in das Glasnetzwerk** findet in den hier untersuchten Fällen in einem Bereich in der Nähe des Glasanfangs statt und lässt sich durch die **Ausbildung von Anreicherungs-zonen im Signal des M⁺-Ions** verfolgen.

Die entsprechende Verdrängung von Ca⁺⁺ ist weniger deutlich zu beobachten als beispielsweise im Fall der Ca₃₀Na-Gläser. Tatsächlich ist entgegen der Erwartungen eine deutliche Änderung des Ca⁺⁺-Signals nur für das Cs⁺-Experiment zu beobachten.

Gläser der Zusammensetzung $Y_{15}Ca_{40}P_{45}$ ($Ca_{40}Y$) mit $Y = M$

Um die Übersicht zu vervollständigen, werden auch die Nativionenexperimente mit $x = 40$ mol-% untersucht. Da bisher kein Einfluss der Zusammensetzung auf NF und f erkennbar war, werden für die Experimente an den $Ca_{40}Y$ -Gläsern die gleichen Annahmen getroffen, wie im Fall der $Ca_{20}Y$ -Gläser.

Die Auswirkungen des im Vergleich erhöhten Calcium-Anteils auf die Profile sollten sich hier deutlich zeigen. Tabelle 5-31 enthält die experimentellen Parameter der ebenfalls von J. MARTIN durchgeführten Experimente.^[13]

Tabelle 5-31: Experimentelle Parameter der Bestrahlungen an $Ca_{40}Y$ -Gläsern.

$Y^+ = M^+$	K^+	Rb^+	Cs^+
Datum	08-2015	12-2015	03-2016
Position	C	A	B
U_{source} / V	71.55	73.2	63.15
$E / V/mm$	150	150	150
$T / ^\circ C$	260	268	275.8
t / h	261.78	142.06	94.79

Im Rahmen der hier durchgeführten Diskussion wurde auf eine Betrachtung der Rückseitenströme während der Langzeitmessungen verzichtet. An dieser Stelle ist dennoch wichtig zu erwähnen, dass im Verlauf der K^+ -Bestrahlung der Rückseitenstrom nach 28 Stunden auf 0 nA zurück ging und ab 33 Stunden einen exponentiellen Abfall auf -45 nA aufwies. Dieser Verlauf des Rückseitenstroms konnte bislang nicht erklärt werden.

Die entsprechende Strom-Zeit-Kurve ist in [13] dargestellt. Die im dortigen Fall verwendete Elektrode bestand aus einer 100 nm dicken Platinschicht. Allerdings wurde auch für das in diesem Abschnitt vorgestellte Rb^+ -Experiment eine aufgesputterte Platinelektrode verwendet und nicht diese Art der Strom-Zeit-Kennlinie beobachtet.

Abbildung 5-136 zeigt das Konzentrations-Tiefenprofil für die Messung mit K^+ an einem $Ca_{40}K$ -Glas. In den Signalen von Ca^{+} , O^{+} und PO_x^{+} ist ein Verdrängungsprofil zu erkennen. Dabei verlaufen die Signale von PO_2^{+} , PO_3^{+} und PO_4^{+} sehr ähnlich, indem sie ab

Ergebnisse und Diskussion

etwa 500 sps monoton auf Bulkniveau ansteigen, welches zwischen 1500 und 2000 sps erreicht wird.

Die Signale von P^+ , PO^+ und O^+ weisen zwischen 500 und 1000 sps ein lokales Maximum auf. Anschließend steigen die Signale weiter auf Bulkniveau an. Das Ca^+ -Signal folgt dem Verlauf der P^+ -, PO^+ -, und O^+ -Spezies und weist in den ersten 250 sps eine Verdrängung auf. Das Bulkniveau erreicht das Ca^+ -Signal bei etwa 1500 sps. Das K^+ -Signal weist über die ersten 500 sps eine Abreicherung auf und verläuft ab 500 sps auf Bulkniveau.

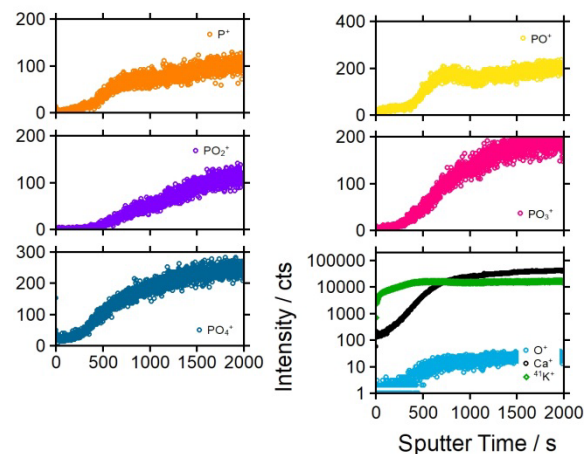


Abbildung 5-136: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $K^+@Ca_{40}K$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Das Profil lässt die Vermutung zu, dass in den ersten 500 sps eine K^+ -Abscheidung vor dem Glas stattgefunden hat.

Das in Abbildung 0-108 in Anhang D dargestellte Profil für die Rückseite weist eine deutliche Anreicherung von K^+ an der Oberfläche der Platinelektrode auf. Die Platinelektrode selbst ist zu wenig intensiv, um zuverlässige Aussagen über ihre Beschaffenheit treffen zu können.

Zusammen mit dem Strom-Zeit-Verlauf der Messung ist folgendes Szenario denkbar: Die Platinelektrode war nicht homogen und lies eine Inselbildung von Kaliumoxiden auf der Rückseite zu. In den ersten 28 Stunden der Messung bewirkt der K^+ -Eintrag eine Bewegung der nativen K^+ so, dass sich K^+ -Kanäle durch die Probe ausbilden. In den darauf folgenden fünf Stunden führt die weitere Anlagerung von K^+ an der Vorderseite zu einem Rückgang des Stroms auf 0 nA, da keine freien Stellen im Glas mehr existieren.

Durch die ausgebildeten Kanäle und die K^+ -Schicht auf der Vorderseite des Glases ist es den Elektronen aus der Elektrode möglich, in das Glas einzutreten und entlang der Kanäle auf die Vorderseite zu gelangen. Dort neutralisieren sie die K^+ -Schicht. Das so entstehende Glas mit Metallschicht auf der Vorderseite kann dann als Metall-Halbleiter-Übergang interpretiert werden. Mit der Diskussion aus 0 folgt, dass der Strom im Laufe der Messung betragsmäßig immer weiter abnimmt.

Das in Abbildung 5-137 dargestellte Rb^+ -Profil weist einen Anstieg in den Signalen von Ca^+ und O^+ nach 15 sps auf. Das Ca^+ -Signal verläuft zunächst auf einem Niveau oberhalb des Bulks, bis es nach etwa 750 sps auf Bulkniveau zurückgeht. Bis etwa 450 sps verläuft das Rb^+ -Signal oberhalb des Bulkniveaus. Es weist außerdem in einem Bereich von 100 sps zu Beginn des Profils eine deutliche Anreicherung auf.

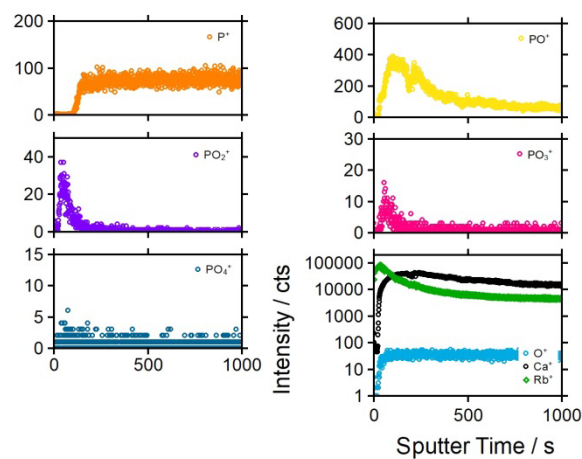


Abbildung 5-137: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $Rb^+@Ca_{40}Rb$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

In diesem Bereich weisen die Signale von PO_2^+ und PO_3^+ einen Peak auf. Das PO_4^+ -Signal verläuft nahe der Detektionsgrenze. Interessant ist, dass das PO^+ -Signal im Bereich von 0 bis 500 sps ein breites lokales Maximum ausbildet und im übrigen Profil wie PO_2^+ und PO_3^+ nicht nachweisbar ist. Das P^+ -Signal weist einen steilen Anstieg auf Bulkniveau bei etwa 100 sps auf und verläuft über die restliche Profiltiefe konstant.

In dem in Abbildung 5-138 dargestellten Profil der Cs^+ -Bestrahlung verhalten sich die Signale von P^+ und PO^+ in ihrem Verlauf gleich. Sie steigen nach 10 sps auf Bulkniveau an und verlaufen dort konstant. Ebenso gleichen sich die Verläufe der Signale von PO_2^+ , PO_3^+ und PO_4^+ .

Sie bilden in den ersten 100 sps des Profils einen unterschiedlich intensiven Peak aus und verlaufen danach konstant bei 0 cts. Das Ca^+ -Signal ist gegenüber dem CsO^+ -Signal etwas stärker geneigt, so dass dies als sehr schmale Verdrängungszone der Ca^+ -Ionen interpretiert werden könnte. Das CsO^+ -Signal ist von Beginn des Profils an detektierbar und verläuft konstant bei 100 cts.

Allen drei Profilen ist gemein, dass sie eine **Metallabscheidung auf der Vorderseite** aufweisen. Diese fällt im Fall des K^+ -Experimentes am stärksten aus.

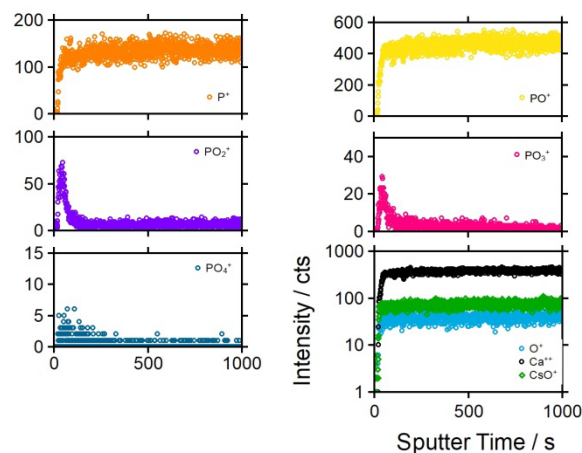


Abbildung 5-138: Übersicht des Konzentrations-Tiefenprofils für $\text{Cs}^+@ \text{Ca40Cs}$ (rechts unten). Dargestellt sind außerdem die Signale von P^+ (oben links), PO^+ (oben rechts), PO_2^+ (Mitte links), PO_3^+ (Mitte rechts), PO_4^+ (unten links).

Auch bei den Ca40Y -Gläsern nimmt das **Nativionenexperiment im K^+ -Glas eine Sonderstellung** ein. Das PO^+ -Signal zeigt zusätzlich zum steilen Anstieg, der in allen PO_x -Signalen zu beobachten ist, eine vermeintliche Anreicherungszone. Diese Zone findet sich auch bei genauerem Hinsehen im K^+ -Signal.

Analog zur K^+ -Bestrahlung an Ca30K könnte eine Erklärung für das Profil lauten, dass im Bereich der Anreicherungszone die eingetragenen K^+ -Ionen in das Glasnetzwerk eingebaut wurden. Somit kam es zu einer Strukturänderung. Diese ruft die veränderten Nachweiswahrscheinlichkeiten in den PO_x -Signalen hervor.

Die entsprechenden Bestrahlungen mit Rb^+ und Cs^+ zeigen in den PO_x -Signalen deutliche Ähnlichkeiten. Weiterhin weisen die Profile, wie in den Ca_{20}Y -Gläsern bereits beobachtet, eine Anstauung von Calcium-Ionen im Bereich unterhalb der Oberfläche des Glases auf. Diese tritt für Rb^+ intensiver auf als für Cs^+ . Bei den Ca_{20}Y -Gläsern war dies genau umgekehrt.

Zusammenfassung

Alle Nativionenexperimente bezüglich $x = \text{konstant}$ gegeneinander

In allen Nativionenbombardements ist die **Ausbildung einer Metallschicht auf der Vorderseite** des Glases erkennbar. Weiterhin verlaufen die Signale von **P^+ und PO^+ meist konform mit den Signalen der Ca^+ -Spezies** und beinhalten daher wahrscheinlich **Informationen über den „Zustand“ der Brücken zwischen den Phosphatketten**.

Durch die erhöhte Konzentration an nativen Ionen im Vergleich zum unbombardierten Glas, müssen entweder ungünstigere Sites besetzt oder umgebaut werden, was zu einer Veränderung in den Nachweiswahrscheinlichkeiten in den PO_2^- , PO_3^- und PO_4^- -Signalen führt.

Der **Einbau des M^+ -Ions in das Glasnetzwerk** findet in den hier untersuchten Fällen in einem Bereich in der Nähe des Glasanfangs statt und lässt sich durch die **Ausbildung von Anreicherungs-zonen im Signal von M^+** , sowie einer **Verdrängungszone des Ca -Ions** verfolgen.

Es besteht der Verdacht, dass die Calcium-Mobilität nicht nur von $x = 20 \text{ mol-\%}$ über $x = 30 \text{ mol-\%}$ zu $x = 40 \text{ mol-\%}$ zunimmt, sondern auch von K^+ über Rb^+ zu Cs^+ , also mit steigendem Radius des mobilen Alkaliions. Allerdings ist eine endgültige Aussage nur zu treffen, wenn die experimentellen Bedingungen alle gleich gewählt und nur die Gläser variiert werden.

Die Vermutung liegt nahe, dass dieses Muster auch bei Nativionenbombardements an Natrium-Calciumphosphat-Gläsern zu finden ist, da Na^+ (102 pm) und K^+ (138 pm) in ihren Radien den Radien von Ca^+ und P^+ (je 100 pm) sehr ähnlich sind und daher stärkere Bindungen zwischen dem nativen Ion und dem Glasnetzwerk ausgeprägt werden.

Die veränderte Bindungsart spiegelt sich in den Nachweiswahrscheinlichkeiten der PO_x -Spezies wieder. Die ausgeprägte Tiefe des Diffusionsprofils bei einer Langzeitbestrahlung lässt sich nicht ausschließlich auf die Strukturbeschaffenheit des Glases zurückführen, sondern wird von den experimentellen Bedingungen bestimmt. Daher ist es, wenn überhaupt, erst möglich, Rückschlüsse auf die Reaktion eines bestimmten Glases auf die experimentellen Bedingungen zu ziehen, wenn eine systematische Untersuchung mit nur einer veränderten Größe durchgeführt wurde.

Alle Nativionenexperimente bezüglich Y und variierendem X untereinander

Abhängig vom Ca^{++} -Gehalt nehmen die Dicke der an der Glasvorderseite abgeschiedenen Metallschicht, sowie die gesamte Profiltiefe bei Nativionenexperimenten unter ähnlichen experimentellen Bedingungen zu. Das bedeutet, dass die Ca^{++} -Mobilität hier einen signifikanten Beitrag zum Ionentransport liefert. Je mehr Ca^{++} als mobile Ladungsträger im Glas zur Verfügung stehen, desto besser funktioniert der Transport und desto mobiler sind die Ca^{++} -Ionen.

Je mehr Calcium im Glas vorhanden ist, desto stärker ist das Netzwerk verbrückt und desto weniger Sauerstoff ist über das Phosphor verfügbar, weil mehr Sauerstoff an das Calcium gebunden wird. Das Verhältnis der O^+ -Ionen, die an Ca^{++} -Ionen gebunden sind zu den O^+ -Ionen, die an P^+ gebunden sind, ändert sich von $x = 20$ mol-% nach $x = 40$ mol-% von 0.08, über 0.133, zu 0.177.

Die Bindungsstärke der Ca-O-Bindung ($\text{EN} = 2.5$) ist dabei stärker als die der P-O-Bindung ($\text{EN} = 0.4$). Dies könnte zu einer Änderung der Bindungswinkel führen und damit die Struktur des Netzwerks beeinflussen.

In allen bisher angestellten Überlegungen wird immer wieder deutlich, dass die Aktivierungsenergie, die für die Bewegung der mobilen Ionen notwendig ist, eine wichtige Größe ist. Wie in 3.1 erklärt wurde, werden in Methoden wie Impedanzspektroskopie und BIIT lediglich *effektive* Aktivierungsenergien gemessen, aus denen es nicht ohne weiteres möglich ist, die Beiträge der einzelnen Ionen abzulesen.

In der Dissertation von J. MARTIN^[13] sind für alle hier betrachteten Gläser die Aktivierungsenergien mittels Nativionenbombardement gemessen aufgelistet. Die beobachteten Trends für die Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien, wie sie auch in ^[158] veröffentlicht wurden, sind in Tabelle 5-32 aufgelistet. Offensichtlich variieren die Trends je nach Calciumanteil.

Tabelle 5-32: Trends in Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien für Nativionenbombardements.

	Ca20Y	Ca30Y	Ca40Y
Leitfähigkeiten	Cs > Na > Rb > K	Na > K > Cs >= Rb	Na > K > Rb > Cs
Aktivierungsenergien	Cs < Rb < K = Na	Na < Cs < K < Rb	Na < Rb <= K < Cs

Um einen Eindruck der Beziehung zwischen Netzwerk und den Aktivierungsenergien zu erhalten, wurden diese für die unterschiedlichen Zusammensetzungen gegen den Netzwerk-Faktor NF aufgetragen. Diese Auftragungen finden sich in den Abbildungen 5-139 bis 5-141.

Es ist erkennbar, dass sich die Aktivierungsenergie in den Ca20Y-Gläsern linear mit dem r_Y/r_P -Verhältnis ändert. Der Wert der Aktivierungsenergie für $Y^+ = Na^+$ liegt außerhalb des erkennbaren Trends (erwartet wären 1.058 eV, das entspricht einer Abweichung von 20%). In den folgenden Auftragungen der Aktivierungsenergie gegen den Netzwerkfaktor wird daher auf die Auftragung der Werte für natriumhaltige Gläser verzichtet.

Da r_{Na} und r_{Ca} sich nur um 2 pm unterscheiden, wäre zu erwarten, dass Na^+ besonders fest in den Sites gebunden ist und damit dieses Glas die höchste Aktivierungsenergie besitzt.

Die beobachtete Abweichung kann entweder damit erklärt werden, dass auf Grund der ähnlichen Radien von Na^+ und Ca^+ nicht nur die Natrium-Bewegung aktiviert wird, sondern damit korreliert auch die Calcium-Bewegung und dass sich diese korrelierte Bewegung zunehmend selbst aktiviert. Wenn das der Fall ist und dieser speziell für natriumhaltige Gläser ist, müsste ihre Leitfähigkeit besonders hoch im Vergleich zwischen den nativen Alkaliionen sein.

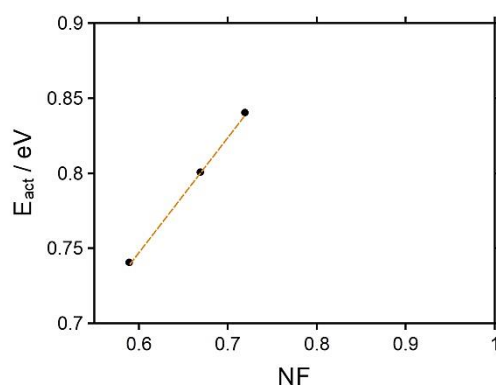


Abbildung 5-139: Aktivierungsenergien in Abhängigkeit des Netzwerkfaktors NF für Ca20Y-Gläser.

Eine andere Möglichkeit, die Abweichung zu erklären, besteht darin, dass durch die Kalium-Bestrahlung unter der dieser Wert gemessen wurde, durch das eingebrachte Kalium nicht nur die Aktivierung des Na^+ -Transports, sondern auch die des K^+ -Transports in einer Na^+ -Glas-Matrix gemessen wird. Da die Matrix ähnlich aufgebaut ist, wie die in einem Kaliumglas und die für Kalium ungünstigen Sites durch Natrium besetzt sind, erscheint es plausibel, dass der gleiche Wert wie für ein Kaliumglas gemessen wird. Damit tut sich an dieser Stelle die Frage auf, ob bei einer Fremdionenbestrahlung tendenziell eher die Aktivierungsenergie des eingetragenen Ions statt des nativen Ions zum Transport gemessen wird.

Bei den Gläsern mit $x = 30 \text{ mol-\% Ca}^+$ ist die Aktivierungsenergie für die Cs- und Na-Gläser ungefähr gleich hoch, die für die Rb-Gläser mit ca. 1.05 eV am höchsten. Der allgemein sehr andere Verlauf im Vergleich zu den Ca20Y-Gläsern könnte bedeuten, dass bei Gläsern mit einem Calcium-Anteil zwischen 20 mol-% und 30 mol-% ein Strukturwandel der Art auftritt, dass sich danach die Aktivierungsenergien anders verhalten, als vorher. Das wiederum heißt, dass in diesem Bereich der „kritische Massenanteil“ an Calcium liegen muss, ab dem sich die Site-Verteilung signifikant ändert. Diese Beobachtung deckt sich mit NMR-Messungen an Polyphosphat-Gläsern.^[154,155,171,176]

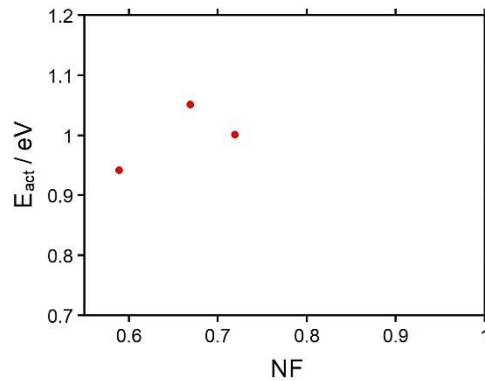


Abbildung 5-140: Aktivierungsenergien in Abhängigkeit des Netzwerkfaktors NF für Ca30Y-Gläser.

Diese neue Site-Verteilung ist der Art, dass Rb^+ die höchste Aktivierungsenergie benötigt und Cs^+ und Na^+ am leichtesten zum Transport bewegt werden können. Dies könnte darauf hinweisen, dass überwiegend mittelgroße Sites vorhanden sind, in denen Rb^+ und K^+ besonders gut gebunden sind, die aber sowohl für Cs^+ als auch für Na^+ gleichermaßen ungünstig sind.

Bei diesen Überlegungen darf nicht vergessen werden, dass die betrachteten Aktivierungsenergien nur effektive Energien sind und dass nicht ohne weitere Überlegungen davon ausgegangen werden kann, dass die Beiträge von Calcium und Y immer gleich groß sind.

Die Ca40Y-Gläser weisen in ihren Aktivierungsenergien einen ähnlichen Verlauf wie die Ca30Y-Gläser auf, hier liegen die gemessenen Aktivierungsenergien allerdings alle etwas höher, bei durchschnittlich etwa 1.35 eV.

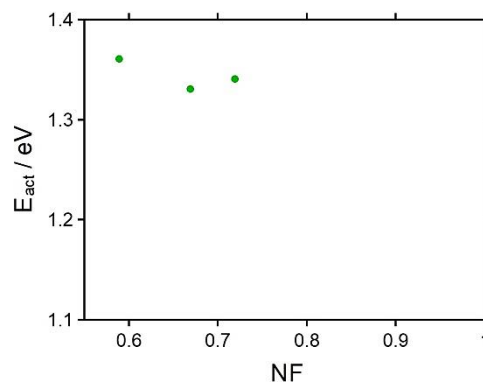


Abbildung 5-141: Aktivierungsenergien in Abhängigkeit des Netzwerkfaktors NF für Ca40Y-Gläser.

Im Gesamtbild entsteht der Eindruck, dass je höher der Calcium-Anteil ist, desto leichter ist der Transport von Na^+ zu aktivieren im Vergleich zu dem Transport von Cs^+ und Rb^+ . Es wäre denkbar, dass Calcium hier wie in [272] für die Rücktransport beschrieben, als eine Art „Beschleuniger“ oder „Initialzündler“ für den Transport fungiert.

Von einem Calcium-Anteil von 20 mol-% und einer durchschnittlichen E_{act} von etwa 0.8 eV nimmt die Aktivierungsenergie mit steigendem Calciumgehalt über 1 eV bei den Ca30Y-Gläsern zu 1.35 eV bei den Ca40Y-Gläsern messbar zu. Damit wäre bei Ca40Y-Gläsern die größte und vom nativen Ion weitestgehend unabhängige Aktivierungsenergie zu messen. Der Wert für die Aktivierungsenergie der natriumhaltigen Ca40Y-Gläser ist sehr viel kleiner als der durchschnittliche Wert. Dies deutet erneut darauf hin, dass die natriumhaltigen Gläser eine Sonderstellung einnehmen, die auf die sehr ähnlichen Radien zwischen Calcium und Natrium zurückzuführen ist.

Der Netzwerkwandler K_2O scheint im Vergleich der Gläser anfälliger für Ausnahmen zu sein. Dies könnte damit begründet werden, dass Calcium in diesem Fall begünstigt für den Transport ist und es somit zu einem Wechsel in der Implementierung von K^+ und Ca^+ ins Netzwerk kommt.

Zusammenfassung aller Fremdionen-Bestrahlungen am System der Ca₃₀Y-Gläser

Da es sehr schwierig ist, eine abschließende Systematik für alle Bestrahlungen an diesem Glassystem zu formulieren, werden im Folgenden noch einmal kurz die wichtigsten Merkmale der jeweiligen Experimente aufgeführt.

Die Kaliumbestrahlungen lassen an keinem der untersuchten Gläser eine Metallabscheidung erkennen, dafür ist bei jedem Glas ein deutlicher PO₄⁺-Peak im ToF-SIMS-Profil identifizierbar. Dieser wird, anders als bei den Experimenten aus der Staatsexamensarbeit, häufig von Peaks in den anderen PO_x⁺-Signalen begleitet. Weiterhin sind die meist intensiv ausgeprägten Doppelstufen im Calcium-Signal markant für die Kaliumbestrahlungen. Die rubidium- und cäsiumhaltigen Gläser weisen eine Anreicherung der nativen Ionen im Bereich des Kaliumioneneintrags in das Glas auf.

Die Rubidiumbestrahlungen weisen eine deutliche Systematik auf. Von den natrium- über die kalium- hin zu den cäsiumhaltigen Gläsern wird der abfallende Verlauf des eingetragenen Ions im Bulk immer flacher, so dass im Fall des cäsiumhaltigen Glases der Abfall auf 0 cts nicht mehr beobachtet wird. Weiterhin nimmt in dieser Reihenfolge die Metallabscheidung vor dem Glas immer weiter zu. Dies korreliert mit der Abnahme der Faktoren f und NF .

Die Cäsiumbestrahlungen weisen unabhängig von den verwendeten Gläsern die gleichen Effekte auf. Diese sind unterschiedlich stark ausgeprägt, was allerdings auf die verschiedenen Bestrahlungszeiten zurückgeführt werden kann. Von den natrium- über die kalium- zu den rubidiumhaltigen Gläsern nimmt die Metallabscheidung auf der Vorderseite der Probe zu. Gleichzeitig nehmen die Steilheit des Cs⁺-Eintragsprofils sowie die Faktoren f und NF ab.

Die sogenannten Kreuzexperimente (Rb⁺ auf ein Ca₃₀Cs-Glas sowie Cs⁺ auf ein Ca₃₀Rb-Glas) weisen beide eine etwa 40 nm dicke Metallschicht vor dem Glas auf. Weiterhin tritt hier der doppelstufige Verlauf des Eintrags vom bestrahlenden Ion in Kombination mit einer doppelstufigen Verdrängung der nativen Ionen auf. Im Vergleich scheint Rb⁺ deutlicher verdrängt zu werden als Cs⁺ und auch die Calcium-Bewegung ist im Fall der Cs⁺-Bestrahlung deutlicher ausgeprägt.

Zusammenfassend kann daher festgehalten werden, dass wenn mit einem Ion bestrahlt wird, dessen Radius größer ist, als der des nativen Ions ($r_M > r_Y$), kann eine Änderung der Struktur des betroffenen Netzwerks zusammen mit einer Bewegung des nativen Ions und des Calciums beobachtet werden.

Dies liegt geometrisch darin begründet, dass ein größeres Ion mehr Platz braucht, die Sites im Glasnetzwerk daher also geweitet werden müssen. Zusätzlich dazu weisen größere Ionen eine andere Ladungsdichte auf, als es kleinere Ionen tun. Somit unterstützen die COULOMB-Wechselwirkungen die geometrischen Anforderungen des größeren Ions. Es ist daher naheliegend, wenn das größere Ion nicht vollständig in das Glasnetzwerk eingebaut werden kann, dass sich eine Schicht bestehend aus dem M^+ -Ion an der Vorderseite des Glases ausbildet.

Eine Bestrahlung mit einem Ion, dessen Radius kleiner ist als der des nativen Ions ($r_M < r_Y$), führt wahrscheinlich zu einem Austausch des nativen durch das M^+ -Ion oder zur Ausbildung einer Mischzone. Die Profile fallen bei gleichen experimentellen Bedingungen weniger tief aus, als die von Experimenten, bei denen der $r_M > r_Y$ gilt. Sind die Radien von M^+ und Y^+ gleich groß, kann eine erhöhte Leitfähigkeit im Glas beobachtet werden, auf Grund eines zusätzlichen mobilen Ladungsträgers. Weiterhin scheint hierbei der Einbau des M^+ -Ions in das Glasnetzwerk besser möglich zu sein.

5.5 Elektrodenlose Erzeugung von Diffusionsprofilen

Wie die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen, bedingt die Bestrahlung eines Glases von einer Seite mit geladenen Teilchen (Ionen oder Elektronen) die Bildung einer mit Metallionen (Me^+) angereicherten Schicht an der Vorderseite der Probe. Dafür wurden die Proben bislang immer auf einer Seite mit einer metallischen Elektrode versehen.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Messungen verzichten auf die Verwendung von auf die Probe aufgebrachten Elektroden. Stattdessen soll untersucht werden, inwiefern die durch die Bestrahlung im Glas erzeugte virtuelle Elektrode (die mit Me^+ angereicherte Schicht) eine extern aufgetragene Metallelektrode ersetzen kann.

Hier findet der in 3.1 beschriebene Durchschuss-Probenhalter Verwendung. An dieser Stelle wird noch einmal darauf hingewiesen, dass in diesem Aufbau die Proben temperatur nicht reguliert und der Rückseitenstrom nicht gemessen werden kann. Die Proben temperatur entspricht daher in diesen Experimenten Raumtemperatur.

Die Proben wurden von der Vorderseite mit e^- und von der Rückseite mit K^+ -Ionen bestrahlt. Als Probenmaterial wurden ein D263T-Glas, ein $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ -Glas sowie ein Ca_{40}Na -Glas verwendet, um ein geeignetes Glas für diese Art von Messungen zu bestimmen. Die Vermutung liegt nahe, dass für das $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ -Glas die stärksten Änderungen erkennbar sein werden, da dieses Glas sowohl e^- als auch M^+ leitend ist.^[25,26] Die jeweils angelegten Beschleunigungsspannungen sind in Tabelle 5-33 aufgelistet.

Tabelle 5-33: Messparameter für die kombinierte Bestrahlung.

Probe	$U_{\text{source}, e^-} / \text{V}$	$U_{\text{source}, \text{K}^+} / \text{V}$	t / h
D263T	-25	+25	144
$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$	-25	+25	100
$\text{Na}_{15}\text{Ca}_{40}\text{P}_{45}$	-25	+25	120

Da die nominelle Vorderseite auf -25 V (e^-) und die nominelle Rückseite auf +25 V (K^+) aufgeladen werden, ist es möglich, dass das Potential bei einem symmetrischen Potentialverlauf auf 0 V in der Mitte des Glases absinkt beziehungsweise ansteigt. Dies ist in Abbildung 5-142 schematisch dargestellt.

Eine solche Annahme hat zur Folge, dass über das gesamte Glas eine Richtungsverteilung für den Transport besteht. Im Bereich von -25 bis 0 V dominiert der Einfluss der Elektronen die Transportrichtung und von 0 bis +25 V dominiert die K^+ -Bestrahlung die Richtung.

Im Extremfall sollte sich daher in der Mitte des Glases eine Zone ausbilden, in der die Anreicherung von K^+ von der Rückseite kommend in eine Abreicherung in Richtung der Vorderseite übergeht. Zusätzlich könnte hier eine Anreicherung von Li^+ (für $Li_{40}V_{15}P_{45}$) oder Na^+ (für $Na_{15}Ca_{40}P_{45}$ und D263T) zu finden sein.

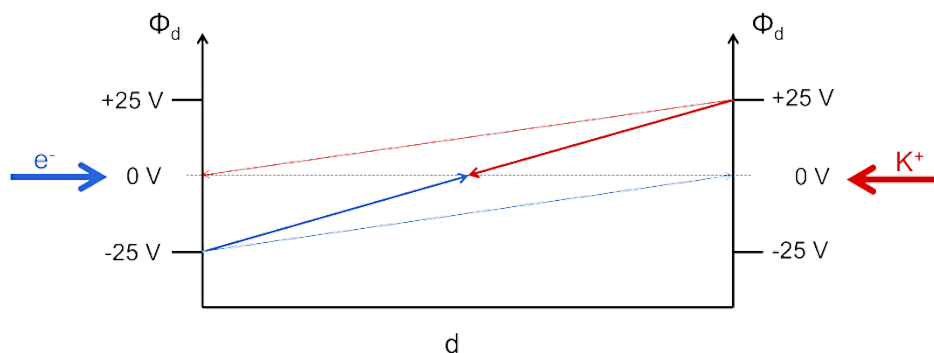


Abbildung 5-142: Schematische Skizze des möglichen Potentialverlaufes für die beidseitige Bestrahlung.

Abbildung 5-143 zeigt die Vorder- und Rückseite des in der ersten Bestrahlung verwendeten D263T-Glases. Beide Seiten weisen ein sehr ähnliches Profil auf, das durch die Anreicherung von Si^+ -Ionen an den jeweiligen Oberflächen sowie der Verdrängung von B^+ -Ionen gekennzeichnet ist. Die Signale von Na^+ und K^+ durchlaufen in den ersten 5-8 nm ein lokales Minimum. Das K^+ -Signal durchläuft danach, bei etwa 15 nm ein lokales Maximum. Dies kann als eine Anhäufungszone von K^+ -Ionen interpretiert werden. Im Fall der mit e^- bestrahlten Seite liegt diese Zone ausgeprägter vor. Dafür verläuft auf der mit K^+ bestrahlten Seite das Minimum im Na^+ -Signal etwas breiter als auf der anderen Seite.

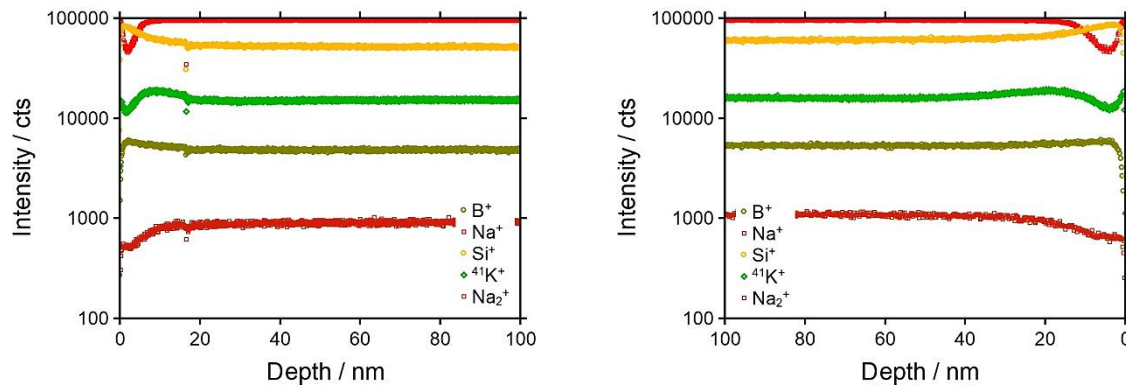


Abbildung 5-143: Konzentrations-Tiefenprofil für eine kombinierte Langzeitbestrahlung an D263T-Glas. Links ist die mit e^- bestrahlte (Vorder-)Seite dargestellt, rechts die mit K^+ bestrahlte (Rück-)Seite.

Im Vergleich zu Bestrahlungen mit e^- und K^+ an D263T mit Metallrückseite, wie in 5.1 diskutiert wurden, sind deutliche Unterschiede zu erkennen: Im Fall der mit e^- bestrahlten Glasseite verlaufen die Signale von Na^+ , B^+ und Si^+ invers zu dem dort vorgestellten Vorderseitenprofil.

Das K^+ -Profil weist zwar in beiden Fällen (mit und ohne Metallelektrode) ein lokales Minimum auf, in dem Fall der Probe ohne Metallelektrode folgt diesem allerdings ein zuvor noch nicht beobachtetes Anreicherungsprofil.

Das Profil der mit K^+ bestrahlten Glasseite weist dagegen keine Anreicherung von K^+ auf, wie es noch in dem in 5.1 gezeigten Profil mit Metallrückseite beobachtet werden konnte. Die Verläufe der Na^+ - und Si^+ -Ionen verhalten sich dagegen bei beiden Bestrahlungen ähnlich.

Es wäre denkbar, dass durch den K^+ -Eintrag die Konzentration an K^+ -Ionen im Glas derart erhöht wird, dass diese einen größeren Diffusionskoeffizienten und damit eine größere Mobilität als die ebenfalls mobilen Na^+ -Ionen erreichen. Damit ist K^+ die den Transport dominierende Spezies und strebt in Richtung der negativ aufgeladenen Vorderseite. Die Anreicherung bei etwa 15 nm und nicht direkt an der Oberfläche ist darauf zurückzuführen, dass die K^+ -Ionen nicht alle Na^+ -Ionen aus ihren Plätzen verdrängen konnten und es so zu einem Stau in der Probe kommt.

Da die Probe nicht geheizt wurde (d.h. die Probentemperatur entspricht der Raumtemperatur) und die Vergleichsmessungen bei einer Temperatur von 160 °C durchgeführt wurden, wäre es sinnvoll, dieses Experiment für einen längeren Zeitraum erneut durchzuführen, um eine bessere Vergleichbarkeit durch einen größeren Ladungseintrag zu erzielen.

Eine weitere beidseitige Bestrahlung wurde an einem $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ -Glas vorgenommen. Die erhaltenen Profile sind in Abbildung 5-144 dargestellt.

Auf der mit Elektronen bestrahlten Seite ist die Verdrängung von Li^+ und K^+ in den ersten 80 nm zu erkennen. Dabei ist zu beachten, dass K^+ mit einem $m/z = 39.098$ amu und das LiO_2^+ -Fragment mit einem $m/z = 38.908$ amu ein sehr ähnliches Problem aufweisen, wie PO_4^+ und K_2OH^+ , das in 5.4 diskutiert wurde. Es kann daher nicht abschließend mit Sicherheit gesagt werden, ob K^+ durch das gesamte Glas bis an die Vorderseite gewandert ist, oder ob es sich an der mit Elektronen bestrahlten Seite um eine Verwechslung mit LiO_2^+ handelt. Weiterhin kann die Anreicherung der Signale von O^+ , P^+ , PO^+ und PO_2^+ über eine Tiefe von 200 nm beobachtet werden.

Da das in Abbildung 5-144 rechts dargestellte K^+ -Profil über die Tiefe des aufgenommenen Kraters nicht auf 0 cts absinkt, ist es durchaus denkbar, dass K^+ sehr weit in das oder sogar durch das Glas transportiert wurde. Weiterhin ist an der mit K^+ bestrahlten Seite die Verdrängung von Li^+ über einen Bereich von etwa 250 nm zu erkennen. Die in Abbildung 0-109 in Anhang E dargestellten Intensitätsverteilungen weisen auf eine Schichtung von Kalium und Lithium auf der mit K^+ bestrahlten Seite hin.

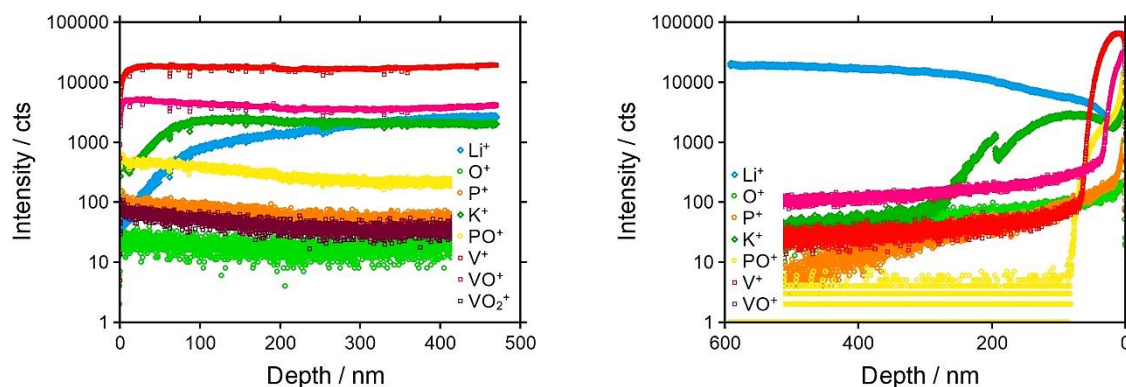


Abbildung 5-144: Konzentrations-Tiefenprofil für eine kombinierte Langzeitbestrahlung an $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ -Glas. Links ist die mit e^- bestrahlte Seite dargestellt, rechts die mit K^+ bestrahlte Seite.

Die Signale von V^+ , VO^+ , O^+ , P^+ und PO^+ sind in den ersten etwa 80 nm des Profils angereichert und weisen einen unterschiedlich steilen exponentiellen Abfall in Richtung des Bulks auf. Für P^+ und PO^+ fallen die Signale auf eine Intensität nahe 0 cts ab. Der K^+ -Eintrag erfolgt in zwei Stufen: Die erste Stufe ist gekennzeichnet durch einen exponentiellen Abfall des Signals in den ersten 25 nm um eine Größenordnung.

Das Signal durchläuft im Anschluss ein Plateau, das bis etwa 185 nm in die Probe hineinreicht. Der zweite exponentielle Abfall um eine weitere Größenordnung erfolgt bei etwa 200 nm.

Für eine bessere Übersicht sind in Abbildung 5-145 die Signale der PO_x -Spezies der Vorder- und Rückseite der Probe noch einmal gesondert dargestellt. Dabei fällt auf, dass auf der mit Elektronen bestrahlten Seite im Vergleich zu den in 5.3 vorgestellten Messungen keine Anreicherung von PO_x -Spezies zu finden ist. Weiterhin verläuft das PO^+ -Signal an der mit K^+ bestrahlten Seite ähnlich wie das K^+ -Signal.

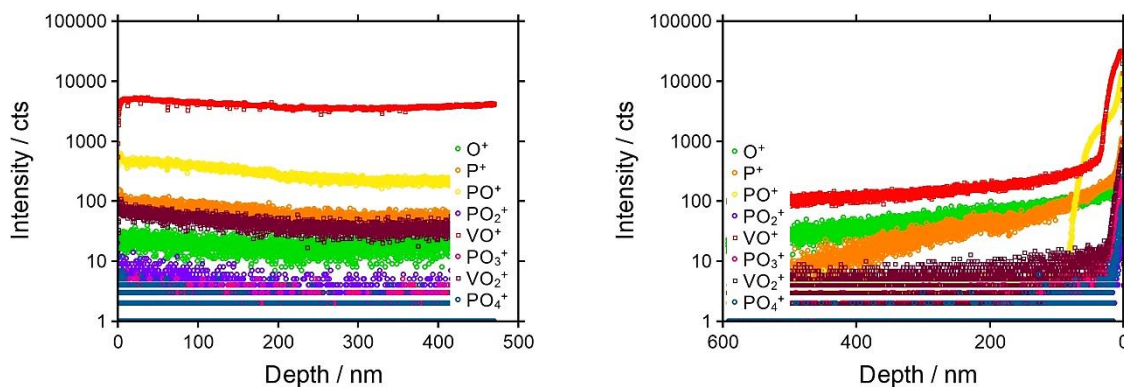


Abbildung 5-145: PO_x -Signale für die kombinierte Langzeitbestrahlung an $Li_{40}V_{15}P_{45}$ -Glas. Links ist die mit e^- bestrahlte Seite dargestellt, rechts die mit K^+ bestrahlte Seite.

Die beidseitige Bestrahlung des $Li_{40}V_{15}P_{45}$ -Glasses lässt sich unter Zuhilfenahme der in 5.3 diskutierten Modellvorstellungen erklären. Für die Interpretation kommt allerdings erschwerend hinzu, dass an diesem Glassystem noch keine Kationenbestrahlungen vorgenommen wurden, so dass kein Referenzprofil für die mit K^+ bestrahlte Seite des Profils vorliegt.

Dennoch ist es relativ deutlich zu erkennen, dass K^+ nicht nur in das Glas eingetragen sondern weit in das Glas hineintransportiert wird. Damit verhält sich das $Li_{40}V_{15}P_{45}$ -Glas wie die in 5.4 vorgestellten Alkali-Calciumphosphatgläser.

Die veränderten Signale der PO_x -Spezies an beiden Seiten der Probe deuten darauf hin, dass sich die Struktur des Glases durch die Bestrahlung stark verändert hat. Auf der mit K^+ bestrahlten Seite ist diese Änderung auch in den VO_x -Spezies zu beobachten. Die Strukturveränderung kann auf den K^+ -Eintrag auf der Rückseite und den damit verbundenen Einbau von K^+ in die sehr kleinen Li^+ -Sites zurückgeführt werden.

Hier bleibt allerdings zu klären, wo das an beiden Seiten verdrängte Li^+ im Glas zu finden ist. Die Überlegungen zum Potentialverlauf in der Probe schließen eine Anreicherung von Li^+ -Ionen in der Mitte des Glases nicht aus. Daher wäre es denkbar, dass sich die Li^+ -Ionen, da sie klein und sehr mobil sind, auf Grund des Potentialverlaufes von den Grenzflächen weg im Bulk des Glases akkumulieren.

Die deutliche Änderung des O^+ -Signals weist wie schon in 5.3 an entsprechender Stelle vermerkt, möglicherweise auf das bei Vanadophosphat- und Phosphat-Gläsern beobachtete *bond flipping* hin.^[169]

Die letzte im Rahmen dieser Arbeit durch beidseitige Bestrahlung untersuchte Probe ist ein Ca_{40}Na -Glas. Die erhaltenen Tiefenprofile sind in Abbildung 5-146 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, findet sich eine K^+ -Anreicherung auf beiden Seiten. Diese reicht für die mit e^- bestrahlte Seite bis zu einer Tiefe von etwa 350 nm, bevor das Signal konstant bei ca. 700 cts verläuft. Für die mit K^+ bestrahlte Seite reicht der Eintrag bis zu einer Tiefe von etwa 125 nm, danach verläuft das Signal konstant bei 100 cts. Daraus liegt der Schluss nahe, dass K^+ von der Rückseite zur Vorderseite durch das Glas transportiert wurde.

Auf der mit e^- bestrahlten Seite zeigen die Signale von P^+ , PO^+ , Na^+ und Ca^+ ein lokales Maximum bei einer Tiefe von etwa 20 nm. Natrium und Calcium scheinen davor im Bereich von 0 bis 20 nm verdrängt zu sein. Bei einer Tiefe von 220 nm haben alle Signale ihr Bulkniveau erreicht. Bei 200 nm schneidet das ansteigende Na_2^+ -Signal das K^+ -Signal.

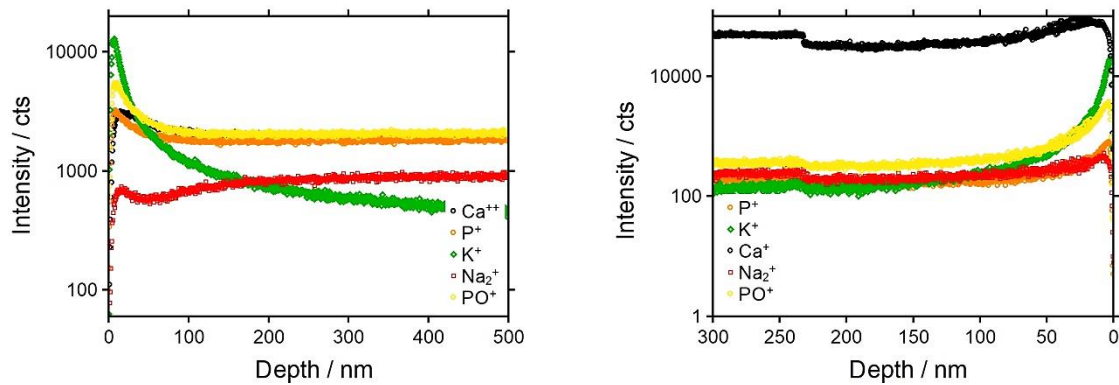


Abbildung 5-146: Konzentrations-Tiefenprofil für eine kombinierte Langzeitbestrahlung an Ca₄₀Na-Glas. Links ist die mit e⁻ bestrahlte Seite dargestellt, rechts die mit K⁺ bestrahlte Seite.

Die mit K⁺ bestrahlte Seite weist ebenfalls Maxima direkt zu Beginn des Profils in den Signalen von Ca⁺, Na₂⁺, P⁺ und PO⁺ auf. Die Verläufe von Na₂⁺ und Ca⁺ bilden dabei ein breiteres Maximum aus, als es für die beiden PO_x⁺-Spezies zu beobachten ist.

Für eine bessere Übersicht sind in Abbildung 5-147 die verschiedenen PO_x-Signale der beiden Seiten noch einmal gesondert dargestellt. Das O⁺-Signal weist auf der mit K⁺ bestrahlten Seite eine leichte Intensitätserhöhung im Bereich von 0 bis etwa 50 nm auf. Die Signale von PO₂⁺ und PO₃⁺ folgen auf beiden Seiten einem anderen Trend als die restlichen Signale. Sie steigen zu Beginn des Profils steil an und verlaufen von dort auf Bulkniveau. Auf der mit e⁻ bestrahlten Seite sieht es so aus, als wären die Signale von PO₂⁺ und PO₃⁺ etwas verschoben in dem Bereich, in dem die Signale von P⁺ und PO⁺ die Intensitätserhöhung aufweisen.

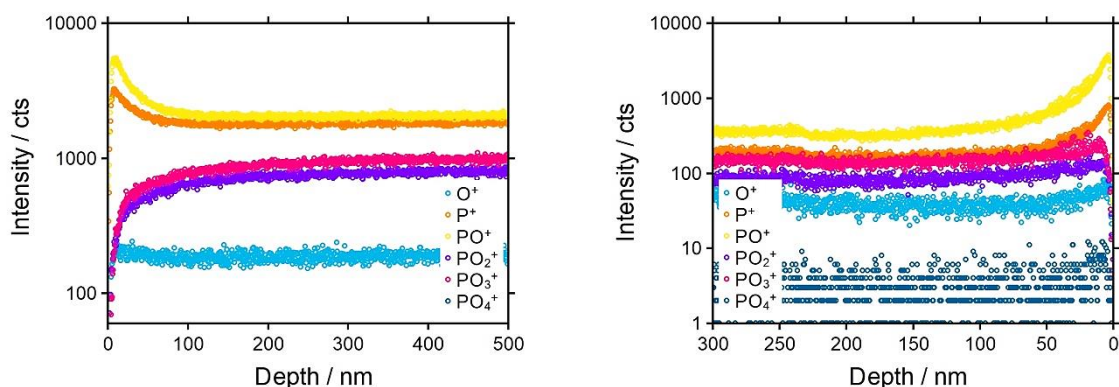


Abbildung 5-147: PO_x-Signale für die kombinierte Langzeitbestrahlung an Ca₄₀Na-Glas. Links ist die mit e⁻ bestrahlte Seite dargestellt, rechts die mit K⁺ bestrahlte Seite.

Interessanterweise dominiert auf beiden Seiten der Probe der Einfluss von K^+ , so dass beide Profile mit dem Profil der in Abschnitt 5.4 vorgestellten K^+ -Bestrahlung von $Ca^{40}Na$ vergleichbar sind. Auf diese Art und Weise lässt sich erklären, was bei dem dort beschriebenen Experiment passiert sein könnte.

Offensichtlich ist es für $Ca^{40}Na$ -Gläser irrelevant, ob eine Metallelektrode verwendet wird, aus der die Elektronen aus dem Stromkreis in die Grenzfläche eintreten können, oder ob eine Seite der Probe direkt mit Elektronen bestrahlt wird. Der Verlauf des K^+ -Signals deutet auf Korngrenzendiffusion an beiden Grenzflächen hin.

Die Phosphatgläser scheinen für diese Art der Untersuchung besser geeignet zu sein, als das Borosilikatglas D263T. Trotzdem ist es notwendig, mit veränderten experimentellen Bedingungen alle drei Glasproben auf Abhängigkeiten des Tiefenprofils von der transportierten Ladungsmenge und der Beschleunigungsspannung zu untersuchen.

Der Austausch einer extern aufgetragenen Elektrode durch die Anlagerung von Elektronen auf eine Seite der Probe ruft andere Potentialverhältnisse im Glas hervor und führt damit auch zu der Ausbildung von bislang noch nicht vollständig erklärbaren Tiefenprofilen. Ein hilfreiches Experiment mit Elektroden könnte darin bestehen, ein Glas mit extern aufgetragener Metallelektrode auf der Seite der Metallelektrode auf ein negatives Potential zu legen und auf der Vorderseite des Glases K^+ anzulagern. Die in diesem Fall auftretenden Tiefenprofile müssten den in diesem Abschnitt beschriebenen Profilen ähneln.

5.6 Untersuchung von Grenzflächenübergängen mit ToF-SIMS

Ein letztes im Rahmen dieser Doktorarbeit bearbeitetes Projekt beschäftigt sich mit dem Problem der korrekten Tiefenskalierung von Konzentrationsprofilen an Gläsern. Wie mehrfach im Laufe dieser Arbeit angesprochen, stimmen häufig die Angaben der Dicke der Elektrode laut Sputtercoater und die mittels Dektak unter der Annahme einer konstanten Sputterrate berechnete Tiefe des Elektrodenbereiches im Profil nicht überein.

Es ist bekannt, dass die Sputterrate, die Rate mit der eine Monolage der Probensubstanz abgetragen wird, von der Beschaffenheit des Probenmaterials abhängig ist.^[276,277,279,280,404] Dies leuchtet ein, da wenn zwei unterschiedlich harte Materialien übereinander liegen, der Sputterstrahl aber immer die gleiche Intensität und Strahlbreite aufweist, die Zeit die der Strahl benötigt, um sich durch das härtere Material zu arbeiten, länger sein muss als die Zeit, die für das weichere Material benötigt wird.

Um Informationen über charakteristische ToF-SIMS-Profilverläufe von Metall-Metall- sowie Metall-Glas-Übergängen zu erhalten, wurden D263T-Gläser mit jeweils zwei verschiedenen übereinander liegenden 30 nm dicken Metallschichten besputtert und anschließend im ToF-SIMS vermessen. Dabei wurden nicht nur Krater bis in den Glasbulk aufgenommen, sondern teilweise nur so lange profiliert, bis die erste oder die ersten beiden Metallschichten abgetragen waren.

Die entsprechenden Tiefenprofile sind in Anhang F in den Abbildungen 0-113 bis 0-119 dargestellt. Über die Schwingquarz-Messung im Sputtercoater war die Dicke der Metallschichten bekannt, so dass bei den erhaltenen Profilen der Bereich des Metalls nachträglich skaliert werden konnte.

Über die Variation der Dicken der Schichten sollte im Rahmen des Materialchemie-Praktikums von A. LANGE herausgefunden werden, wie sich die Profile verschieden dicker Schichten verhalten. Auch diese Profile sind in Anhang F in den Abbildungen 0-110 bis 0-112 dargestellt.

Tabelle 5-34 beinhaltet die Auflistung der Sputterrate, wenn sie als konstant angenommen wird und die realen Sputterraten, die über das nachträgliche Skalieren der Profile erhalten wurde.

Dabei stellte ein Problem die Wahl des korrekten Bereiches für die jeweilige Metallschicht dar. Es kann der Wendepunkt im Silicium-Signal als Intervallgrenze gewählt werden, genausogut könnte aber auch der Wendepunkt im Metall-Signal oder die Tiefe im Profil, bei der das Signal des Metalls auf 0 cts abgesunken ist gewählt werden.

Da nicht in jedem Fall das Metallsignal wieder auf 0 cts im Glasbulk zurückgeht, wurde für das Metall, dass direkt auf das Glas aufgebracht wurde (Metall 1), der Wendepunkt im Silicium-Signal als Intervallgrenze gewählt. Der Grund dafür ist, dass es in diesem Übergangsbereich bereits eine Änderung in der Sputterraten geben müsste.

Für das Metall, das auf das erste Metall aufgebracht wurde (Metall 2), wurde der Wendepunkt im Metallsignal mit derselben Begründung wie zuvor als Intervallgrenze gewählt. In den Fällen, in denen sich die Intensitäten der beiden Metalle nicht kreuzen, da sie zu verschieden sind, wird der Wendepunkt im Anstieg von Metall 1 genommen.

Aus den in Tabelle 5-34 aufgelisteten Werten ist ersichtlich, dass sich die als konstant angenommenen Sputterraten untereinander deutlich unterscheiden. Das ist nicht weiter verwunderlich, da unterschiedliche Schichtsysteme untersucht wurden.

Allerdings ist es interessant, dass die kleinsten Sputterraten immer bei einem System mit Chrom als Metall beobachtet werden und die größten Sputterraten bei den Systemen aus Gold und / oder Platin als Metalle.

Tabelle 5-34: Vergleich von Sputterraten.

System	konstante SR in nm/s	reale SR in nm/ s
AuD263T 10 nm	0.16199	0.084
CuCrD263T	0.178866	Cu: 0.789 Cr: 0.394
PtCrD263T	0.119423	Pt: 0.039 Cr: 0.045
AuCuD263T	0.128656	Au: 0.285 Cu: 0.0588
CrCuD263T	0.114644	Cr: 0.0298 Cu: 0.0607
AuPtD263T je 5 nm	0.140131	Au: 0.051 Pt: 0.017
CrPtD263T	0.0973935	Cr: 0.043 Pt: 0.1229
AuPtD263T je 30 nm	0.335233	Au: 0.375 Pt: 0.0689
PtCuD263T je 30 nm	0.354428	Pt: 0.079 Cu: 0.139
AuPtD263T 20 nm und 50 nm	0.259959	Au: 0.229 Pt: 0.0786
AuCrD263T 20 nm und 50 nm	0.261235	Au: 0.344 Cr: 0.11

Weiterhin sind den tabellierten realen Sputterraten die in Tabelle 5-35 aufgeführten Trends für die unterschiedlichen Metalle zu entnehmen.

Tabelle 5-35: Mittlere Sputterraten.

System	mittlere SR in nm / s	Kommentar
Au	0.0675	$0 < d < 10 \text{ nm}$
Au	0.316	$d > 10 \text{ nm}$
Cu	0.086	auf D263T
Cu	0.789	auf Metall, kein Vergleichswert
Cr	0.183	auf D263T, starke Variation der Werte
Cr	0.0364	auf Metall
Pt	0.017	$0 < d < 10 \text{ nm}$
Pt	0.1	auf D263T
Pt	0.059	auf Metall, starke Variation der Werte

Es ist demnach eine deutliche Abhängigkeit der (mittleren) Sputterraten von der Dicke der Elektrode und von dem Material auf das diese Elektrode aufgetragen wurde erkennbar.

Die Werte der Sputterraten von Kupfer und Chrom auf D263T nehmen für die jeweiligen Metalle eine besondere Position ein. Der Wert, den die Sputttrate für Kupfer auf D263T annimmt, fällt kleiner aus als für Kupfer, das auf ein Metall aufgetragen wird. Bei Chrom ist es genau umgekehrt. Die starke Variation in den Werten der Sputterraten von Chrom auf D263T wird durch den Wert des Systems CuCrD263T hervorgerufen.

Dies korreliert mit der Beobachtung, dass der allgemeine Verlauf der Metallionen in den Tiefenprofilen für Kupfer und Chrom deutlich von dem für Gold und Platin abweicht. Für Gold und Platin sinken die Signale wieder auf 0 cts oder zumindest auf Werte nahe der Detektionsgrenze ab. Für Kupfer und Chrom verlaufen die Profile sehr oft auf einem Level erhöhter Intensität weiter. Dies ist am Beispiel der Systeme PtCu und AuCr auf D263T, wie in Abbildung 5-148 dargestellt, zu erkennen.

Hier ist der eindeutige Rückgang des Metallprofils für Platin und Gold zu identifizieren. Kupfer hingegen verläuft bei etwa 100 cts konstant weiter. Für Chrom ist dieses Verhalten nicht so deutlich ausgeprägt wie für Kupfer, allerdings ist in diesem Fall ein Wechsel der Steigung des abfallenden Signals zu erkennen. Dieser Verlauf erinnert an die in 5.4 andiskutierten Profile zu Korngrenzendiffusion.^[273]

Die Frage, die sich an dieser Stelle stellt, ist, ob dieser Effekt real ist oder ein Ergebnis von Ungenauigkeiten der Messung. Wie in 3.2 erklärt wurde, ist es möglich, dass in einem ToF-SIMS-Profil Spuren anscheinend tiefer in das untersuchte Material hineinreichen, als sie es der Synthese nach hätten tun sollen.

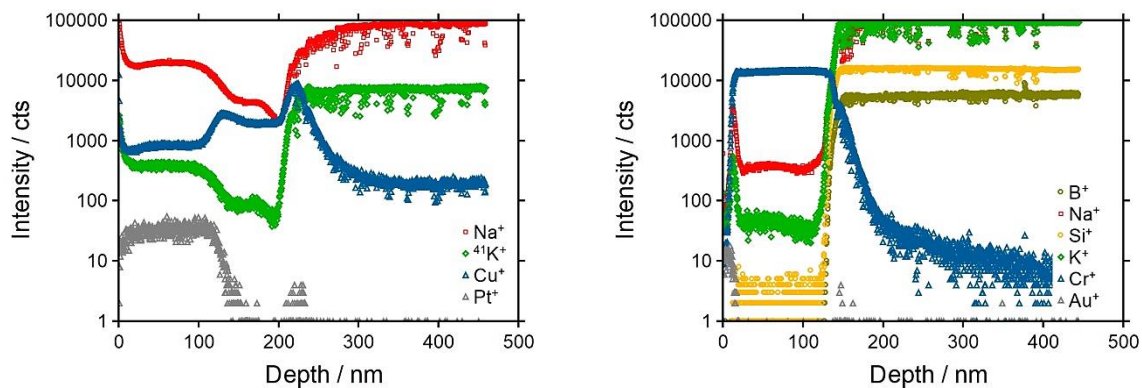


Abbildung 5-148: Pt-Cu-D263T (AL02) je 30 nm (links). Au-Cr-D263T (AL04). 20 nm Au und 50 nm Cr (rechts).

Dieser Effekt wird häufig als Verschleppung von Ionen in tiefere Bereiche des Profils bezeichnet.^[317,321] Eine solche Verschleppung ist in den in Abbildung 5-148 gezeigten Profilen für Platin bei etwa 200 nm und für Gold bei etwa 100 nm zu erkennen: Obwohl das Signal zuvor deutlich auf 0 cts abgesunken ist, zeigt es in einer tieferen Region noch einmal einen Peak.

Da die Verläufe von Kupfer und Chrom zuvor nicht auf 0 cts abfallen und ihre jeweiligen Signale kontinuierlich auf erhöhtem Niveau verlaufen, fällt die Erklärung über Verschleppungseffekte an dieser Stelle weg. Eine weitere Möglichkeit, sich die Profilverläufe zu erklären besteht darin, die Nachweiswahrscheinlichkeiten der Metallionen zu vergleichen. Kupfer und Chrom weisen eine bessere Ionisierbarkeit auf, da sie weniger edel sind als Gold und Platin, weshalb ihre Ionen intensiver gemessen werden als Au⁺ und Pt⁺. Das erklärt allerdings noch nicht den Verlauf der Signale von Cu⁺ und Cr⁺, sondern lediglich die höheren Intensitäten.

Eine Möglichkeit, die daher an dieser Stelle in Betracht gezogen werden muss, besteht darin, dass das Aufbringen des Elektrodenmaterials im Fall von Kupfer und Chrom die Grenzschicht zwischen Glas und Metall derart verändert, dass sich in dieser Grenzschicht eine Mischung aus Glasmaterial und Metallionen bildet.

Diese Idee würde nicht nur die Profile in Abbildung 5-148 erklären, sondern wäre auch noch konform damit, dass in 0 angenommen wird, dass für Cu^+ - und Cr^+ -Ionen die Aktivierungsenergie zum Übergang in das Glasmaterial niedriger ist als für die anderen verwendeten Metalle.

Die Frage, ob dann die Profile von Cu^+ und Cr^+ im Bereich des Glases als Diffusionsprofil verstanden werden können, ist damit allerdings noch nicht geklärt, da um eine solche Aussage treffen zu können, zusätzliche Informationen über die Beschaffenheit der Grenzschicht benötigt werden.

Abbildung 5-149 enthält die Tiefenprofile der Schichtsysteme PtCr- und CrPt-D263T. Interessanterweise ist Chrom über den gesamten Bereich vor dem Glas zu detektieren, auch in dem Bereich, in dem die Platinschicht vorliegt. An den Übergängen zur Platinschicht und zum Glas weist das Cr^+ -Signal allerdings charakteristische Peaks und zwischen diesen unterschiedliche Intensitäten auf. Auch die Signale der im Glas mobilen Ionen Na^+ und K^+ sind im Bereich vor dem Glas, also dem Bereich der Metallschichten in hoher Intensität zu erkennen. Dies lässt sich wieder darauf zurückführen, dass Chrom, Natrium und Kalium jeweils eine höhere Ionisierbarkeit und damit eine bessere Nachweiswahrscheinlichkeit als Platin aufweisen. Die Signale der K^+ - und Na^+ -Ionen im Elektrodenbereich sollten daher nicht generell als Indikator für Redoxprozesse an der Elektrode gehandelt werden, sondern nur, wenn sich ihr Verlauf deutlich von dem des Elektrodenmaterials unterscheidet.

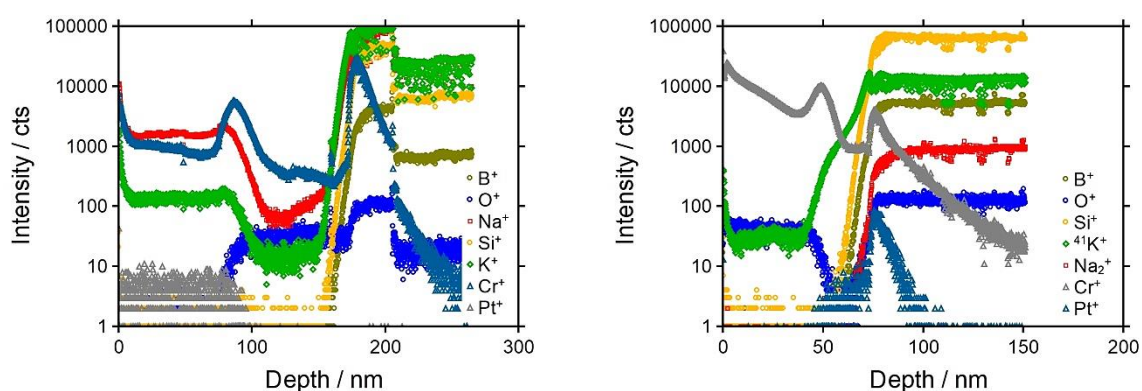


Abbildung 5-149: Pt-Cr-D263T (links) und Cr-Pt-D263T (rechts).

Eine weitere Beobachtung, die anhand von Abbildung 5-149 gemacht werden kann, ist, dass die Form der Platinschicht variiert, je nachdem, ob sie direkt auf das Glas oder auf die Chromschicht aufgebracht wird.

Die direkt auf das Glas aufgebraachte Schicht weicht kaum von der real aufgetragenen Dicke der Schicht ab. Weiterhin ist eine Änderung im Abfall des Chromsignals zu beobachten. Wenn sich Chrom direkt auf dem Glas befindet, ist der Abfall steiler, befindet sich Platin zuerst auf dem Glas ist der Abfall in der Signalintensität von Chrom flacher. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich bei diesem Abfall um ein tatsächliches Diffusionsprofil handelt.

Für die von A. LANGE untersuchten Proben ist eine Berechnung von der Diffusionskoeffizienten D im entsprechenden Bericht zum Materialchemiepraktikum zu finden.

Für Kupfer und Chrom wurde die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten an den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben nach EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI (Gleichung 5-15) durch Auftragung des natürlichen Logarithmus der Signalintensität gegen das Quadrat der Tiefe vorgenommen.

Dieser Auswertung liegen die Annahmen zugrunde, dass es sich bei dem zugrunde liegenden Transportphänomen um chemische Diffusion handelt, da kein elektrisches Feld an der Probe anlag. Weiterhin wird angenommen, dass die Tiefe, die über die als konstant angenommene Sputterraten bestimmt wurde, im Glas richtig ist.

Um eine Angabe für die reale Messzeit zu erhalten, wurden die Sputterzeiten mit dem Faktor 3.14 umgerechnet. Dieser Faktor ergibt sich für die Aufnahme eines Spektrums in dem verwendeten *non-interlaced*-Modus (Vergleich 3.2).

Die Berechnungen befinden sich in Anhang F. Die erhaltenen Werte für D sind in Tabelle 5-36 aufgeführt.

Tabelle 5-36: Diffusionskoeffizienten für Kupfer, Chrom und Platin in verschiedenen Systemen bei Raumtemperatur.

System	Me ⁺	D _{Me} / m ² /s
CuCrD263T	Cr	2.026 × 10 ⁻¹⁷
PtCrD263T	Cr	8.26 × 10 ⁻¹⁵
CrPtD263T	Cr	7.169 × 10 ⁻¹⁸
CrPtD263T	Pt	1.135 × 10 ⁻¹⁸
AuPtD263T	Pt	1.391 × 10 ⁻¹⁸
AuCuD263T	Cu	1.135 × 10 ⁻¹⁷
CrCuD263T	Cu	1.561 × 10 ⁻¹⁷

KRISHNA et al. beschreiben in einer ihrer Publikationen die Grenzen des FICK'schen Gesetzes für die Diffusion und schlussfolgern, dass die MAXWELL-STEFAN-Gleichungen nicht nur allgemeiner sind, sondern auch einen allumfassenderen Ansatz zur Erklärung von Diffusionsvorgängen liefern, da die Gleichungen auch nicht-ideale Fälle und externe Einflussfaktoren mit berücksichtigen. Einer der größten Nachteile neben der Komplexität der MAXWELL-STEFAN-Gleichungen ist, dass diese Diffusionskoeffizienten liefern, die nicht mit tabellierten Werten übereinstimmen.^[405]

In einer anderen Veröffentlichung diskutieren KRISHNA et al., dass Gradienten im chemischen Potential die ausschlaggebende Triebkraft im Diffusionsprozess sind. Auf dieser Grundlage erklären sie Phänomene wie etwa den Transport einer Spezies entgegen ihres eigenen Konzentrationsgradienten.

Diese ungewöhnliche Art der Diffusion ist laut KRISHNA et al. an die Kopplung verschiedener Diffusionvorgänge im Material zurückzuführen, so dass sie darauf schließen, dass jede Spezies in einem Gemisch über Kopplung der Diffusionsprozesse einen gewissen Einfluss auf die Gesamtdiffusion hat.

Für komplexe Systeme wie unter anderem Gläser empfehlen sie daher die Verwendung der MAXWELL-STEFAN-Gleichungen, um jeden Anteil an der Diffusion der unterschiedlichen Spezies im Glas erfassen zu können.^[406]

Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich der Profile der System CuCr- und CrCu-D263T, die in Abbildung 5-150 dargestellt sind, fällt auf, dass für CuCrD263T Kupfer im Bereich der Chromelektrode auf 0 cts zurückgeht und danach zum Glasbeginn hin wieder auf ein konstantes Level bei etwa 100 cts ansteigt.

Im Fall des Systems CrCuD263T eine Zunahme des K^+ -Signals in Richtung der Oberfläche zu beobachten. Direkt an der Oberfläche weisen sowohl das Cr^+ -Signal als auch die Signale von Cu^+ und K^+ einen Peak auf.

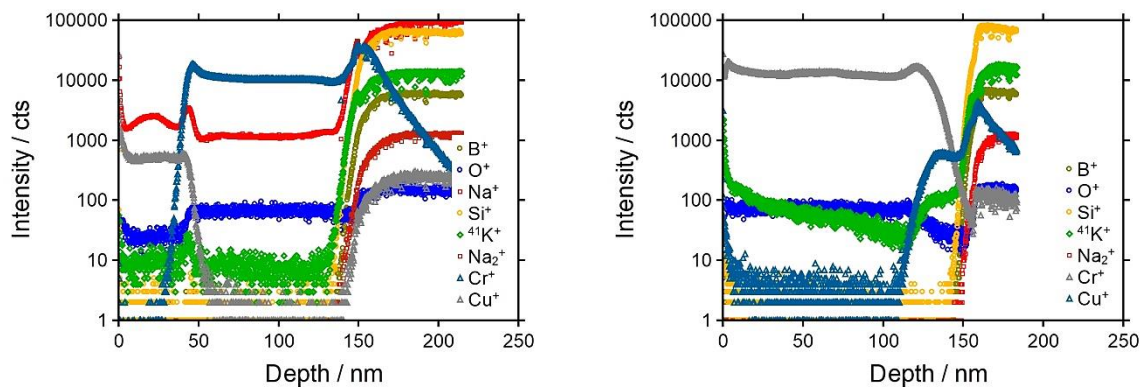


Abbildung 5-150: Cu-Cr-D263T (links) und Cr-Cu-D263T (rechts).

Mit Hilfe der in Abbildung 5-151 dargestellten zwei- und dreidimensionalen Intensitätsverteilungen verschiedener Elemente der Probe wird deutlich, dass K^+ durch die Metallschichten hindurch wandert und auf der Metalloberfläche Inseln ausbildet. Diese erstrecken sich über den Bereich der Metallschicht als Kanal. Im Bereich der erhöhten K^+ -Intensität ist eine deutlich niedrigere Intensität des B^+ -Signals zu erkennen.

Eine ähnliche Beobachtung ohne die Ausbildung von Kanälen ist an dem in Abbildung 5-152 dargestellten Profil des Systems AuCu-D263T zu erkennen. Auch hier bilden die Signale von K^+ und Cu^+ im Bereich der Oberfläche einen Peak aus und wie die 3D-Intensitätsverteilungen zeigen, scheint Kupfer eine besonders geringe Aktivierungsenergie für den Übergang in das Glasmaterial zu haben.

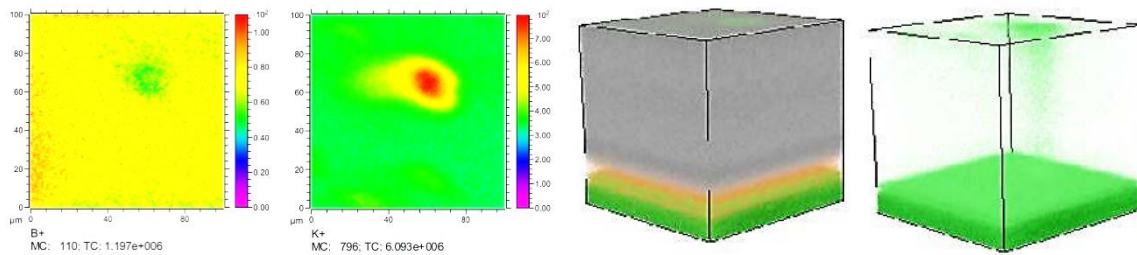


Abbildung 5-151: Cr-Cu-D263T. Links die zweidimensionale Darstellung der Intensitätsverteilung von B⁺ und K⁺. Daneben die 3D-Intensitätsverteilung von Chrom (grau), Kupfer (orange) und Kalium (grün). Rechts außen ist die dreidimensionale Verteilung von K⁺ dargestellt.

Weiterhin scheinen Cu⁺ einen derartigen Einfluss auf die mobilen Ionen des Glases auszuüben, dass sich diese in ihrer Bewegung durch das Glas an Cu⁺ orientieren und das auch ohne die Anwesenheit eines elektrischen Feldes. Dies könnte auf den vergleichsweise kleinen Ionenradius von Kupferionen zurückgeführt werden (Cu⁺: $r = 0.96$ pm und Cu²⁺: $r = 0.72$ pm^[402]). Dieser liegt nahe des Na⁺-Radius und ist 42 pm beziehungsweise 66 pm kleiner als ein K⁺-Ion. Mit Hilfe der oben erklärten Zusammenhänge nach KRISHNA et al. könnte hier aber auch die Kopplung verschiedener Diffusionsprozesse an der Grenzfläche zwischen Glas und Metall beobachtet worden sein.^[405–407]

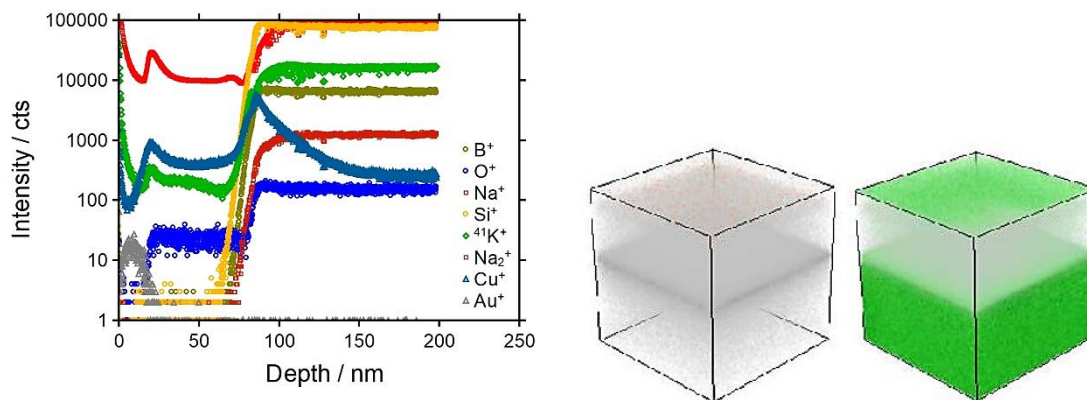


Abbildung 5-152: Au-Cu-D263T. Links das Konzentrations-Tiefenprofil, in der Mitte die 3D-Überlagerung von Au⁺ (orange) und Cu⁺ (grün) und rechts die 3D-Überlagerung von Cu⁺ (grün) und K⁺ (grün).

Zum Abschluss der hier vorgestellten Beobachtungen werden einige Modelle vorgestellt, mit Hilfe derer es möglich ist, die Ergebnisse zu verstehen.

NICOLET et al.^[408] beschreibt in seinem Artikel zu Diffusionsbarrieren in dünnen Filmen, dass dünne Metallschichten, die häufig auf Grund ihrer Unvermischbarkeit mit anderen Metallen oder Materialien als Diffusionsbarriere gewählt werden, nicht verwendet werden können, da sich auf Grund der strukturellen Defekte in der Metallschicht Diffusionspfade ausbilden, die zu einer schnellen Diffusion führen.

Weiterhin beschreibt er die Möglichkeit, dass Barrieren, die ursprünglich nicht stabil waren, durch die Vermischung mit Verunreinigungen stabilisiert werden können.^[408]

Dies wurde in den oben beschriebenen Systemen aus Chrom und Kupfer ebenfalls beobachtet. Die Diffusion von Na^+ und K^+ in und durch die Metallschichten könnte auf die Ausbildung von solchen Pfaden zurückgeführt werden.

CAHN et al.^[409] beschrieben bereits 1962 detailliert die Kraft, der Korngrenzen ausgesetzt sind, wenn sich diese in einer verunreinigten Umgebung befinden. Diese scheint abhängig vom Verhältnis der Geschwindigkeit der Korngrenzendiffusion und der Diffusivität der Verunreinigung zu sein. Mit zunehmender Konzentration an Verunreinigungen oder mit abnehmender Temperatur ist es möglich, dass sich die Grenzen umwandeln als Ergebnis der Wechselwirkung mit der Verunreinigung.^[409] Unter der Annahme, dass die mobilen Alkaliionen Na^+ und K^+ im Glas als Verunreinigung betrachtet werden können, liefert die Beschreibung von CAHN et al. einen weiteren Baustein zur Erklärung der beobachteten Profile.

SURHOLT und MISHIN^[410] beschäftigten sich 1994 mit der Korngrenzendiffusion von Goldverunreinigungen in Kupfer. Durch Vergleich mit Werten für die Kupfer-Eigendiffusion, die deutlich größer ausfallen als für die Diffusion von Gold durch Kupfer, kamen sie zu dem Schluss, dass die Goldatome möglicherweise in der Kupferschicht gefangen werden, so dass sie nicht durch die komplette Schicht diffundieren können.^[410] Diese Beschreibungen decken sich mit den oben beschriebenen Beobachtungen.

MULLINS et al.^[411] stellten in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts fest, dass Oberflächendiffusion der für Kupfer dominierende Transportmechanismus ist.^[411] Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den ToF-SIMS-Profilen, in denen Kupfer als drittes mobiles Ion in das D236T-Glassystem übergeht. Auf Grund der geringen Aktivierungsbarriere zum Übertritt in das Glas^[408], wie sie auch von ISTRATOV et al. für Kupfer in Silicium beschrieben wird^[412], ist es einigen Cu^+ möglich, in das Glasnetzwerk zu gelangen. Die frei werdenden Stellen im Metall werden durch nachrückende Cu-Atome wieder aufgefüllt.

Dieses Bild unterstützen auch die Rechnungen von Suzuki und Mishin von 2003^[413], die die Bildung von Punktdefekten in Korngrenzen beobachten und vor allem eine signifikante Änderung der Defektbildungsenergie von Site zu Site in der Korngrenze beschreiben. Ihren Rechnungen nach verhalten sich die Korngrenzen in Kupfer wie die Potentiallandschaft in einem Glas. Sogar Sprünge über mehrere Atome hinweg seien an manchen Sites in den Korngrenzen zu beobachten gewesen, schreiben sie. Weiterhin geben sie an, dass die Kupferatome sowohl über direkte Sprünge als auch über Relaxationsmechanismen diffundieren können.^[413] Diese Aussagen erklären die in diesem und in 0 beobachtete Sonderstellung von Kupfer als Elektrodenmaterial auf Gläsern.

Auch für Chrom ist es möglich, ein solches Transportmodell zu formulieren. DEN BROEDER et al.^[414] untersuchte 1972 die Ausbildung der Legierung von Wolfram und Chrom. Seine Beobachtungen konnte er nur mit Hilfe eines Modells erklären, das Atom- und Leerstellensprünge an der Grenzfläche der beiden Metalle zulässt. Angenommen wird dabei, dass die Leerstellenkonzentration in Chrom viel höher ist als in Wolfram und dass weiterhin die Chromionen viel mobiler sind als die Wolframionen.^[414]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Transporteigenschaften in verschiedenen Festkörperelektrolyten untersucht. Dafür wurde zunächst eine Erweiterung zur bereits bestehenden Methode des (Kationen-) BIIT durch Bestrahlung mit Elektronen entwickelt. Der Aufbau der hierbei verwendeten Elektronenkanone orientiert sich an der Vorlage von ERDMAN und ZIPF.^[275] Die Tauglichkeit der Erweiterung durch Betrahlung mit Elektronen wurde an einer Probe aus einem Borosilikat-Glassystem der Bezeichnung D263T© getestet. Dieses System wurde gewählt, da es bereits gut durch Kationen-BIIT charakterisiert ist.

Im Vergleich zu einer parallel dazu durchgeführten Kaliumionen-Bestrahlung an einem D263T-Glas wurden für die absolute Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie Werte in sehr guter Übereinstimmung ermittelt.^[15,16]

Daran anschließend wurde mittels Elektronen-BIIT (e-BIIT) der Einfluss der Rückseitenelektrode auf die Leitfähigkeits- und Transporteigenschaften von D263T untersucht. Dafür wurden D263T-Gläser mit je 100 nm eines Metalls besputtert und Leitfähigkeits- sowie Langzeitbestrahlungen unterzogen. Als Elektrodenmaterial standen die Metalle Gold, Platin, Chrom und Kupfer zur Auswahl. Es wurde festgestellt, dass die Beschaffenheit der Rückseitenelektrode auf einer kurzen Zeitskala, das heißt bei kleinen bewegten Ladungsmengen, keinen Einfluss auf die Transporteigenschaften des Glases hat. Die Langzeitstudien zeigen deutlich die Ausbildung einer natriumangereicherten Schicht an der Vorderseite der Proben. Dies ist in Übereinstimmung mit der Ausbildung von natriumreichen Interphasen an der Rückseite eines mit Cs^+ -Ionen bestrahlten Glases in ^[273]. Auf Basis dieser Erkenntnis war es möglich, ein Modell für die Ladungsträgerbewegung in einem mit Elektronen bestrahlten Glas zu formulieren.

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass ab einer gewissen bewegten Ladungsmenge die Kupferionen mobilisiert werden und beginnen, sich aus der Elektrode in das Glas hinein zu bewegen. Dieses Verhalten wurde exklusiv beim Kupfer beobachtet.^[15,16] Daher wurde in einer weiteren Studie der Einfluss der Dicke und der Art und Weise, wie die Elektrode auf das Glas aufgebracht wurde, auf Leitfähigkeit und Langzeitverhalten der Probe für Kupferelektroden untersucht.

Es konnten sowohl eine kritische Dicke als auch eine signifikante Abhängigkeit von der Art und Weise der Befestigung der Elektrode festgestellt werden. Desweiteren wurde eine Studie zur Abhängigkeit des Tiefenprofils von der Bestrahlungsdauer am Beispiel des Glases mit der Platinelektrode durchgeführt. Hier konnte eine deutliche Zunahme der Natriumanreicherung auf der Vorderseite des Glases mit längerer Bestrahlungsdauer beobachtet werden.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Wahl des Rückseitenelektrodenmetalls an D263T-Gläsern wurden unter Cs^+ -Bestrahlung wiederholt. Auf der Grundlage des Vergleichs zwischen beiden Bestrahlungsmethoden war es möglich, das formulierte Modell für die Ladungsträgerbewegung in einem mit Elektronen bestrahlten Glas zu verfeinern und Unterschiede zur Bestrahlung mit Kationen hervorzuheben.

Eine weitere Studie untersuchte das Transportverhalten in D263T-Gläsern, die jeweils auf der Vorder- und Rückseite mit einer 100 nm dicken Metallelektrode besputtert wurden. Auch hier wurden Leitfähigkeits- und Langezeitstudien unter Elektronenbestrahlung durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass auch in diesem Fall die Kupferionen an der Rückseite des Glases mobilisiert werden und als dritte mobile Ionenspezies den Ionentransport im Glas beeinflussen. Weiterhin gelang es mittels ToF-SIMS-Analyse, das Glas mit den Chromelektroden als npn-Transistor zu beschreiben und über die Simulationssoftware LT Spice© einen Ersatzschaltkreis für das Experiment zu entwickeln.

Im Anschluss an die Untersuchungen zu der Grenzfläche zwischen Glas und Elektrode erfolgte die Charakterisierung des gemischt ionisch-elektronisch leitenden Glassystems der allgemeinen Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} (55-x) \text{ V}_2\text{O}_5 45 \text{ P}_2\text{O}_5$.

Dafür wurden zunächst die Zusammensetzungen $x = 0, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ und 55 mol-% synthetisiert und im Anschluss auf ihre Leitfähigkeits- und Langzeit-Transport-Eigenschaften untersucht. Dabei konnte ein Übergang von überwiegend elektronischer zu gemischter zu ionischer Leitfähigkeit festgemacht werden. Weiterhin wurde das Verhalten der überwiegend elektronisch leitenden Gläser als Halbleiter-Verhalten identifiziert. In den Gläsern der Zusammensetzung $x = 0$ und 15 mol-% konnte die Bildung eines Elektrets in den ersten Nanometern der Probe nach einer Langzeitbestrahlung mit Elektronen festgestellt werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Am Beispiel der Probe der Zusammensetzung $x = 40$ mol-% konnte gezeigt werden, dass eine Unterscheidung der Beiträge von ionischer und elektronischer Leitfähigkeit durch die Wahl einer geeigneten Elektrode möglich ist.

Parallel dazu wurden an einer zweiten Mess-Apparatur Langzeitbestrahlungen mit Kaliumionen an Natrium-Calcium-Phosphatgläsern der Zusammensetzung $25 \text{ Na}_2\text{O} \ 30 \text{ CaO} \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ durchgeführt, mit dem Ziel, die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für diffusiven und elektro-diffusiven Transport zu untersuchen. Dabei wurde ein inverses ARRHENIUS-Verhalten des Diffusionskoeffizienten für die chemische Diffusion mit der Temperatur festgestellt.

Zudem wurden ergänzende Messungen zu einer an diesem Glassystem bestehenden AG-internen Messmatrix durchgeführt. Dazu zählen ebenfalls weiterführende Messungen zu der 2014 in der Arbeitsgruppe WEITZEL durchgeführten Staatsexamensarbeit^[398] sowie Messungen unter Elektronenbestrahlung an Gläsern der Zusammensetzung $25 \text{ Na}_2\text{O} \ 30 \text{ CaO} \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$.

Im Anschluss daran wurde eine Systematisierung der bisher in der AG WEITZEL durchgeführten Langzeitbestrahlungen am Alkali-Calcium-Phosphatglassystem der allgemeinen Zusammensetzung $x \text{ Y}_2\text{O} \ (55-x) \text{ CaO} \ 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ ($Y = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $x = 20, 30, 40$ mol-%) vorgenommen. Dabei wurde herausgearbeitet, dass bestimmte Signalverläufe der Signale von PO_x^+ , Na^+ und Ca^+ in den Tiefenprofilen charakteristisch für bestimmte Glaszusammensetzungen vor allem in Hinblick auf die native Ionenspezies sind und wie auf der Basis dieser Erkenntnisse die Ergebnisse künftiger Messungen vorhergesagt werden können. Zur systematischen Beschreibung der Verknüpfungssituation in diesem Glassystem wurden die Radienverhältnisse „Netzwerkfaktor“ sowie „Fremdionenfaktor“ definiert. Über diese beiden Faktoren ist es möglich, die untersuchten Gläser nach ihrer Zusammensetzung zu kategorisieren. Eine deutliche Änderung dieser Verhältnisse mit dem Calciumgehalt konnte bestätigt werden.

In einem weiteren Projekt werden jeweils eine Probe des D263T-Glases, des Lithium-Vanadium- sowie des Natrium-Calcium-Phosphatglases mit der Zusammensetzung $x = 40$ mol-% nacheinander einer simultanen Bestrahlung von Vorder- und Rückseite unterzogen. Die dabei verwendeten Teilchen waren Elektronen sowie Kaliumionen.

Es konnte dadurch gezeigt werden, dass die Verwendung von Metallelektroden nicht zwangsläufig zur Erzeugung von Diffusionsprofilen notwendig ist. Weiterhin stellte dies die erste Kaliumionenbestrahlung am Lithium-Vanadium-Phosphatglas dar. Hier konnte beobachtet werden, dass entgegen der Annahme einer Lithiumanreicherung an der Glasoberfläche, eine Lithiumverdrängung auf beiden Seiten des Glases statt findet. Die Kaliumionen scheinen von der mit Kaliumionen bestrahlten Seite durch das Glas hindurch auf die mit Elektronen bestrahlte Seite zu wandern.

Schlussendlich wurden Studien zur Veränderung der Sputterrate an den Übergängen Metall-Metall sowie Glas-Metall durchgeführt. Dazu wurden zunächst D263T-Gläser mit je 30 nm zwei unterschiedlicher Metalle (Gold, Platin, Kupfer oder Chrom) besputtert und anschließend ToF-SIMS-Krater aufgenommen. Durch Aufnahme verschieden tiefer ToF-SIMS-Krater war es möglich, die als konstant angenommene Sputterrate mit den realen Sputterraten der jeweiligen Schicht zu vergleichen. Dazu wurde in einer ToF-SIMS-Messung nur das oberste Metall abgetragen, in einer weiteren Messung beide Metalle und in einer dritten Messung wurde bis zu einem konstanten Bulkniveau des Glasmaterials profiliert.

Weiterhin wurde beobachtet, dass sich die Übergänge der Metalle Kupfer und Chrom in das Glasmaterial wie Diffusionsprofile verhalten. Daraufhin wurden die Diffusionskoeffizienten von Kupfer und Chrom in das D263T-Glas nach EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI ermittelt.

Vor allem in dem Projekt der beidseitigen simultanen Bestrahlung von Gläsern mit Elektronen und Kationen liegt viel Potential für weiterführende Messungen. Es könnte von Interesse sein, den Probenhalter derart zu optimieren, dass ein Erwärmen der Probe möglich wird. Weiterhin könnte der Einbau einer Onlineblindstrommessung für beide Strahlen eine Größenordnung für die auf der Probenoberfläche ankommende Stromdichte liefern. In systematischen Untersuchungen könnten auf diese Weise weiterführende Informationen zu den Prozessen an der Grenzfläche *Vakuum-Glas* gewonnen werden.

Wie bereits angeklungen ist, kann im Bereich der Lithium-Vanadium-Phosphatgläser die Unterscheidung zwischen ionischer und elektronischer Leitfähigkeit detaillierter untersucht werden, indem verschiedene dafür geeignete Elektroden eingesetzt werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Nach Kenntnis des Einflusses der Rückseitenelektrode auf die Wahl der bewegten Ladungsträger, sollte es sogar möglich sein, in einem gemischt leitenden Glas nur eine Ladungsträgerspezies selektiv zum Transport anzuregen.

Die Untersuchungen zum Glassystem der Alkali-Calcium-Phosphatgläser können durch ergänzende Festkörper-NMR-Messungen vervollständigt werden. Die Kenntnis über das Verhalten dieses Glassystems könnte nicht nur für die Batterieforschung sondern auch in der medizinischen Materialforschung von Interesse sein.

Im Vergleich zwischen chemischer und Elektrodiffusion könnte es von Interesse sein, das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D_{CD} / D_{ED} mit dem in ähnlichen Zusammenhängen diskutierten HAVEN-Verhältnis zu diskutieren. Darüber könnten weitere Informationen zu den zugrundeliegenden Transporteigenschaften zugänglich sein.

In Anlehnung an die Elektronenbestrahlung des beidseits mit Elektroden besputterten D263T-Glases könnte ein Experiment entwickelt werden, dass das auf der Rückseite des Glases verwendete Elektrodenmaterial als bestrahlende Spezies verwendet, so dass auf der Vorder- und Rückseite das gleiche Material aufgetragen werden. Wenn dies dann auch noch einer der nativen Ionenspezies des Glases entspricht, sollte es möglich sein, selektiv zwischen Na^+ - und K^+ -Leitung im Glas zu unterscheiden.

Anhang

A.

Um den Einfluss des Blindstroms von der Entfernung des Detektors von der letzten Linse E zu ermitteln, wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Jan WIEMER Messungen von I_{blind} mit unterschiedlichen Abständen durchgeführt. Parallel dazu wurden auch drei verschiedene Heizströme untersucht, um einen optimalen Wert herauszufinden. Die Werte für die Heizströme lagen bei $I_{\text{Heiz}} = 2.1 \text{ A}$, 2.2 A und 2.5 A . Der bei diesen Messungen verwendete Aufbau entspricht noch nicht dem endgültigen Aufbau mit dem die Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

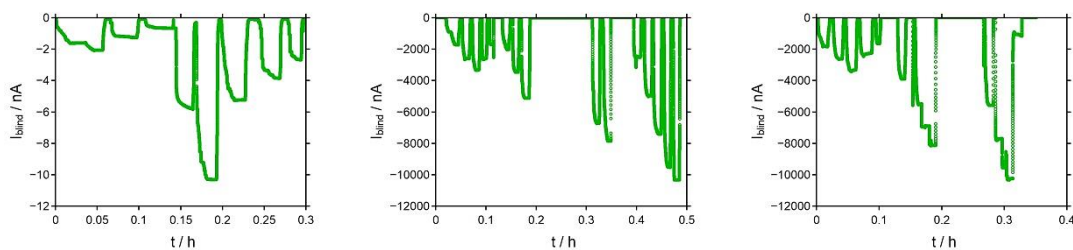


Abbildung 0-1: Blindstrom bei verschiedenen Abständen des Detektors zu Linse E. Links: 5 mm, Mitte: 10 mm, Rechts: 20 mm.

Es ist deutlich zu erkennen, dass $I_{\text{Heiz}} = 2.1 \text{ A}$ die betragsmäßig niedrigsten Stromwerte liefert. Im Verlauf dieser Arbeit wurde der Abstand zwischen Probe und Linse E konstant bei $d = 10 \text{ mm}$ gewählt.

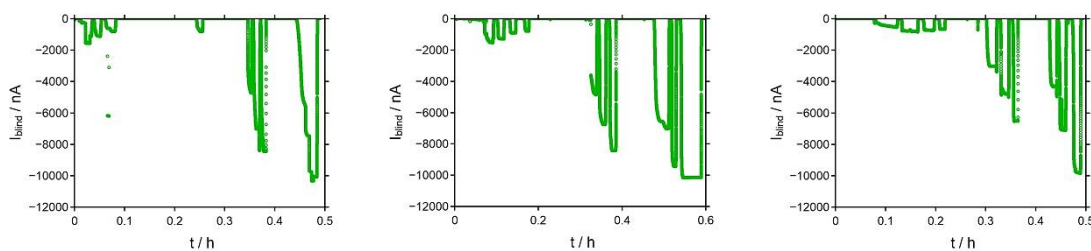


Abbildung 0-2: Blindstrom bei verschiedenen Abständen des Detektors zu Linse E. Links: 30 mm, Mitte: 40 mm, Rechts: 50 mm.

Für Details zur Charakterisierung des Elektronenstrahls und der Elektronenoptik wird an dieser Stelle auf die Bachelorarbeit von Jan WIEMER verwiesen.^[365]

Eine wiederholte Messung der Transmission der Elektronenoptik wurde im Dezember 2017 mit neuem Emittor und endgültigem Aufbau durchgeführt.

Anhang

Der angelegte Heizstrom lag dabei auf dem in dieser Arbeit als Standard verwendeten Wert von $I_{\text{Heiz}} = 2.4 \text{ A}$. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 0-3 dargestellt.

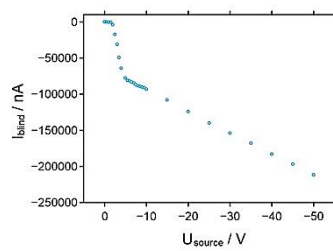


Abbildung 0-3: Messung der Transmission von 12-2017.

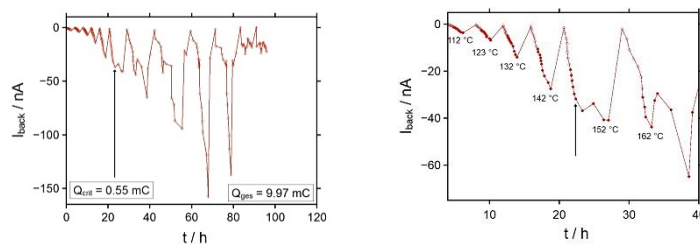


Abbildung 0-4: I-t-Daten für Arrhenius-Messungen mit e^- an D263T geklebt auf Cu.

Die in Abbildung 0-4 dargestellten Daten sind auch in [15] veröffentlicht.

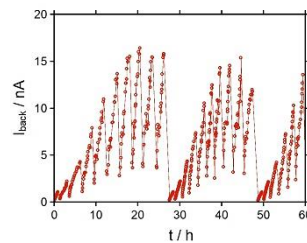


Abbildung 0-5: I-t-Daten für Arrhenius-Messungen mit K^+ an D263T geklebt auf Cu.

Auswerteprozedur für Strom-Spannungs-Daten

Zunächst wird ein Spannungsbereich gewählt, für den die Auswertung vorgenommen werden soll (hier -5 bis -30 V für e^- -BIIT und 10 bis -30 V für K^+ -BIIT). Ebenso werden die auszuwertenden Temperaturen gewählt. Dabei wurde in 5.1 für e^- -BIIT 100 °C ausgelassen und K^+ -BIIT nur von 100 bis 130 °C ausgewertet, da die übrigen Daten im Bereich der Sättigung verlaufen. Die anschließenden linearen Regressionen wurden so gewählt, dass $R^2 \geq 0.99$ erfüllt ist.

Da e^- -BIIT und K^+ -BIIT in verschiedenen Apparaturen durchgeführt wurden und unterschiedliche Maskendurchmesser Einsatz fanden, wurde, um einen Vergleich ohne Geometrie-Faktor ziehen zu können, die J-U-Darstellung gewählt.

Es gibt in diesem Zusammenhang vier verschiedene Temperaturen:

$T(\text{soll})$ = die am Eurotherm eingestellte Temperatur

$T_{\text{Kal}}(e\text{BIIT})$ = die Apparatfunktion für die e -BIIT-Apparatur, die an der Probenposition OHNE Probe gemessen wurde.

$T_{\text{Kal}}(K\text{BIIT})$ = die Apparatfunktion für die K^+ -BIIT-Apparatur, die an der Probenposition OHNE Probe gemessen wurde.

$T(\text{PH})$ = die vom Eurotherm angesteuerte Temperatur des Probenhalters (PH), die im Messdatenfile als Temperatur aufgezeichnet wurde.

Es ist zu beachten, dass die Maske im Fall eines Elektron-Experimentes nicht geerdet wird sondern „offen“ gelassen wird. Dadurch erhöht sich allerdings der Durchmesser der bestrahlten Fläche um 1.3 mm. Die im ARRHENIUS-Plot dargestellten Fehlerbalken stellen die Summe aus statistischem Fehler (0.03 eV) und systematischem Fehler (15 %) dar.

B.

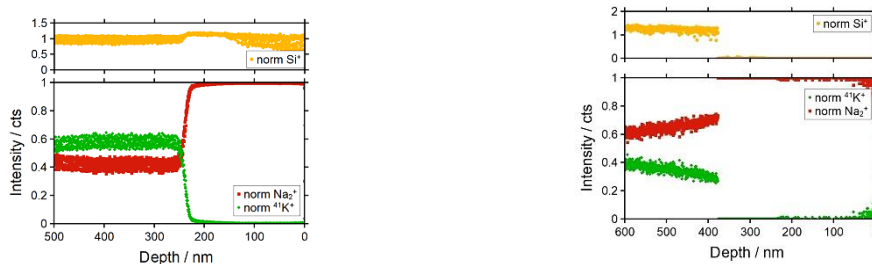


Abbildung 0-6: Normierte Rückseitenprofile für die Bestrahlung mit e^- an D263TPt(links) und für die Bestrahlung mit K^+ an D263TPt (rechts).

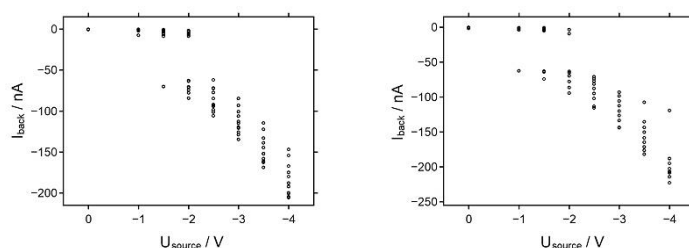


Abbildung 0-7: Strom-Spannungs-Daten für den Bereich von 0-4 V der Proben D263TAu (links) und D263TCr (rechts).

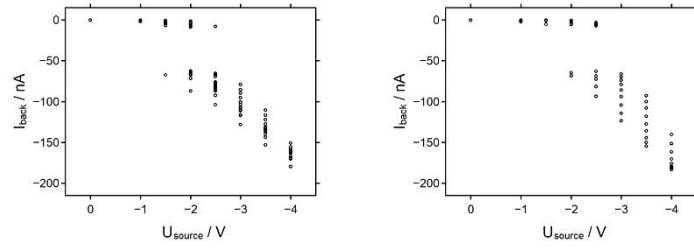


Abbildung 0-8: Strom-Spannungs-Daten für den Bereich von 0-4 V der Proben D263TCu (links) und D263TPt (rechts).

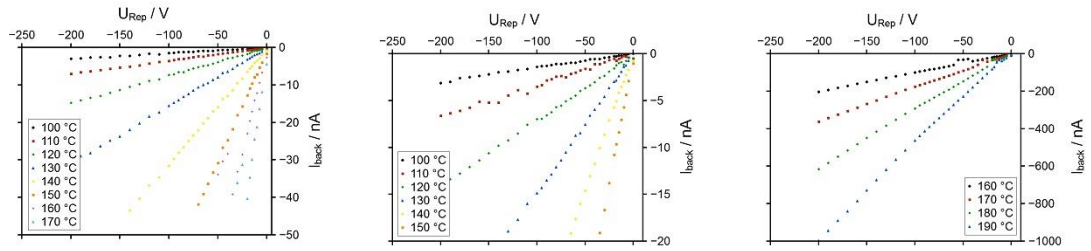


Abbildung 0-9: I-U-Daten für e@D263TPt (links), und D263TAu (Mitte: 100-150 °C), D263TAu (rechts: 160-190 °C).

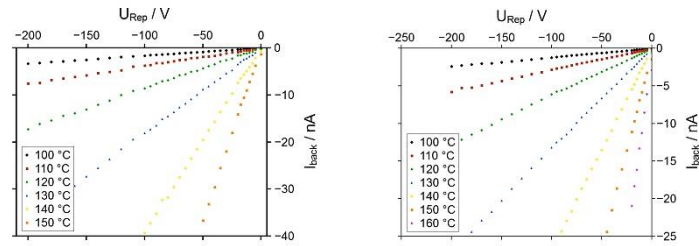


Abbildung 0-10: I-U-Daten für e@D263TCr (links) und D263TCu (rechts).

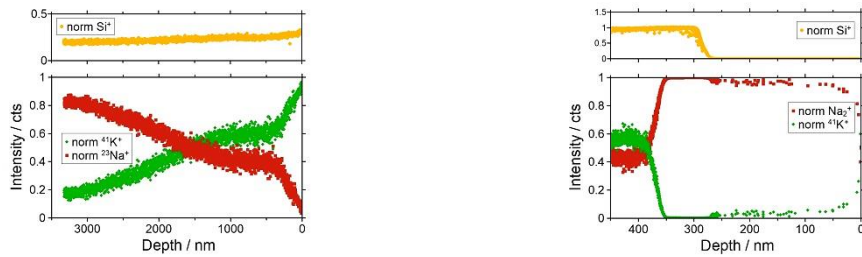


Abbildung 0-11: Normierte Rückseitenprofile der Elektronenbestrahlung für Proben mit Cu-Elektrode links und Cr-Elektrode rechts.

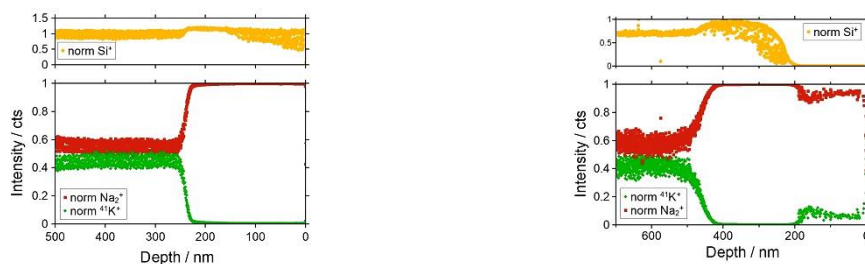


Abbildung 0-12: Normierte Rückseitenprofile der Elektronenbestrahlung für Proben mit Pt-Elektrode links und Au-Elektrode rechts.

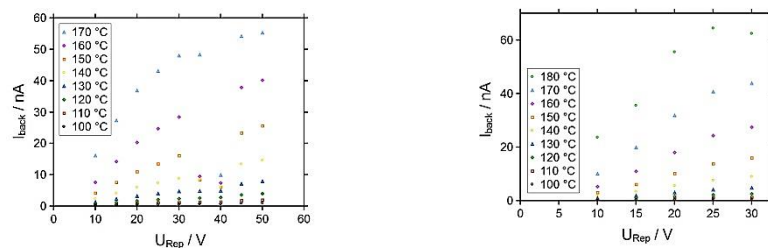


Abbildung 0-13: I-U-Daten für Cs⁺@D263TPt (links) und D263TAu (rechts).

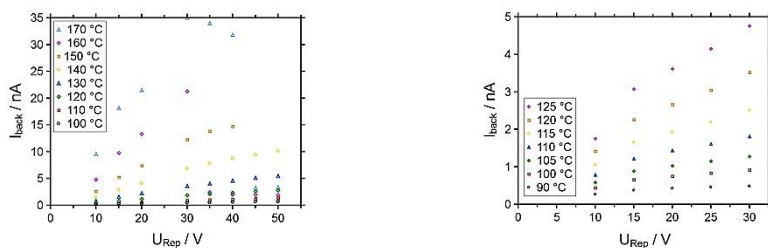


Abbildung 0-14: I-U-Daten für Cs⁺@D263TCr (links) und D263TCu (rechts).

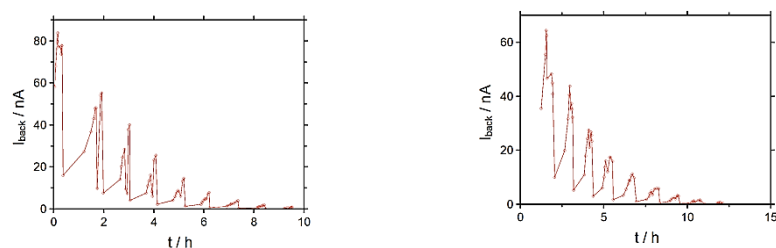


Abbildung 0-15: I-t-Daten für die I-U-Aufnahme von Cs⁺@D263TPt (links) und D263TAu (rechts).

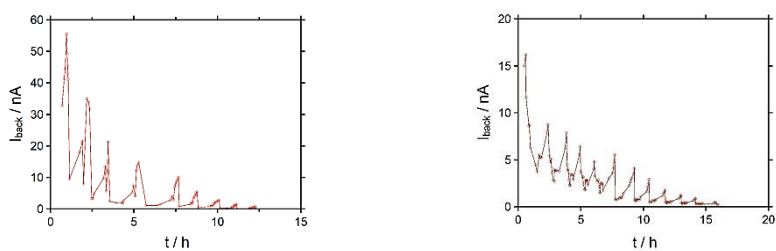


Abbildung 0-16: I-t-Daten für die I-U-Aufnahme von Cs⁺@D263TCr (links) und D263TCu (rechts).

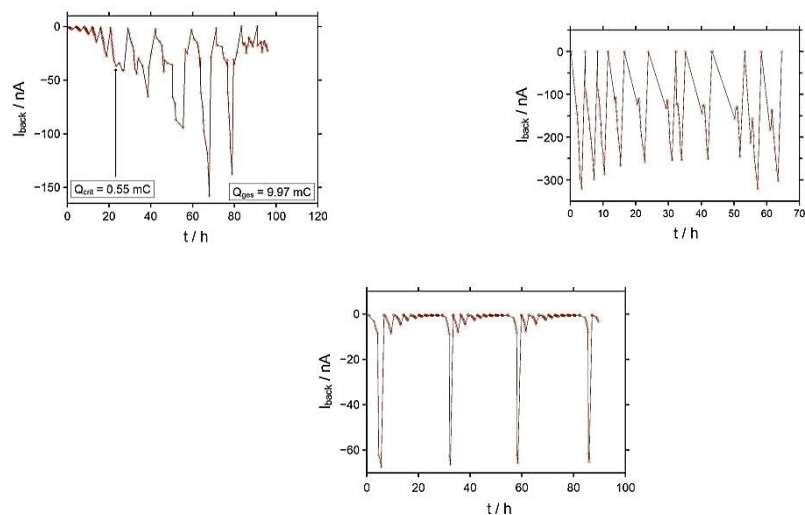


Abbildung 0-17: Strom-Zeit-Daten für die I-U-Messungen mit unterschiedlich dicker Kupferelektrode.
Links: 2 mm, Mitte: 0.05 mm, Rechts: 500 nm Folie.

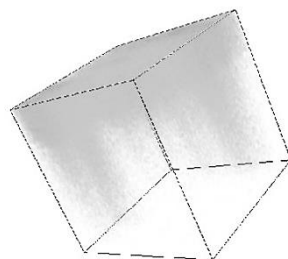


Abbildung 0-18: 3D-Intensitätsverteilung von Cu^+ für die Rückseite des Profils mit der 500 nm dicken Folienelektrode.

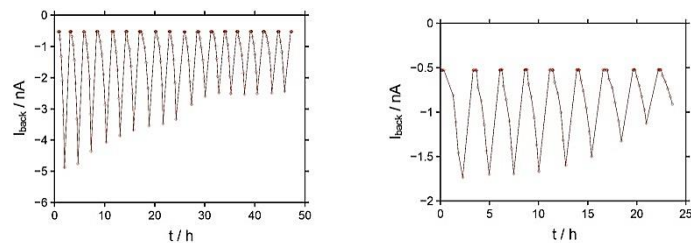


Abbildung 0-19: Strom-Zeit-Daten für die Arrhenius-Messungen an den Systemen AuD263TAu (links) und CrD263TCr (rechts).

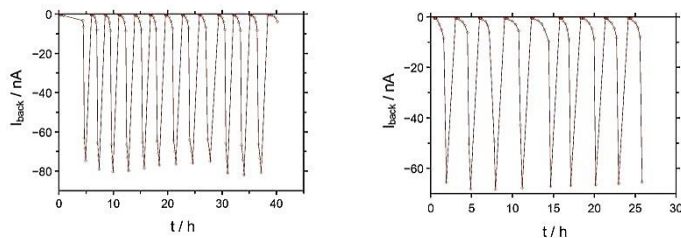


Abbildung 0-20: Strom-Zeit-Daten für die Arrhenius-Messungen an den Systemen CuD263TCu (links) und PtD263TPt (rechts).

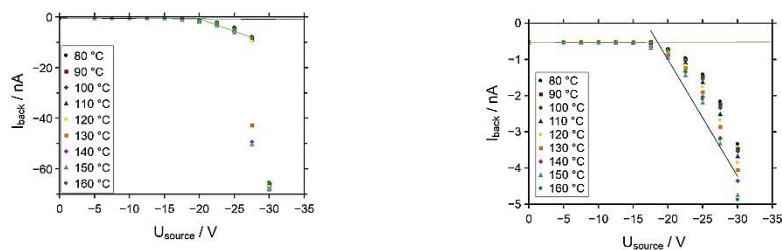


Abbildung 0-21: U_0 -Auswertung für die Strom-Spannungs-Messungen an Pt-D263T-Pt (links) und Au-D263T-Au (rechts).

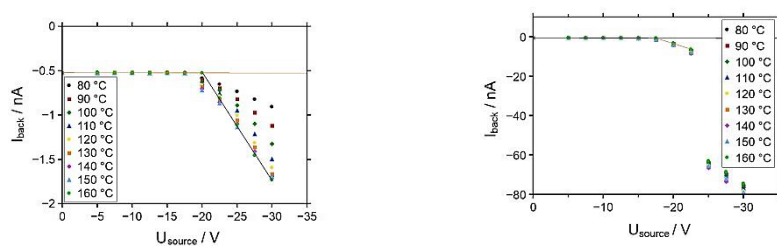


Abbildung 0-22: U_0 -Auswertung für die Strom-Spannungs-Messungen an Cr-D263T-Cr (links) und Cu-D263T-Cu (rechts).

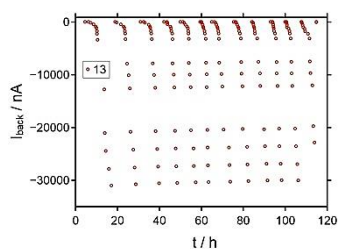


Abbildung 0-23: I-t-Daten für die Strom-Spannungs-Messungen an einem Si-Wafer.

C.

$\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$ - Ergänzungen und Strom-Zeit-Daten

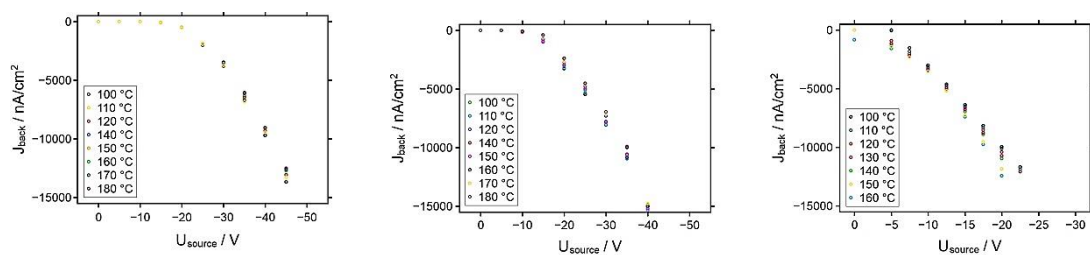


Abbildung 0-24: J-U-Daten für alle untersuchten Temperaturen der Proben $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ (links), $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ (mittig) und $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$ (rechts).

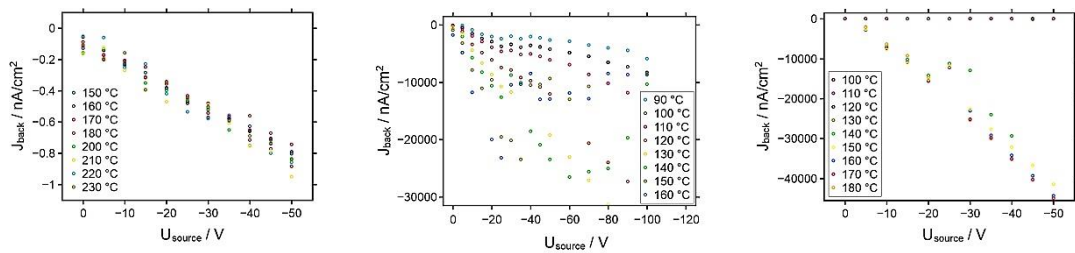


Abbildung 0-25: J-U-Daten für alle untersuchten Temperaturen der Proben $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ (links), $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ (mittig) und $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ (rechts).

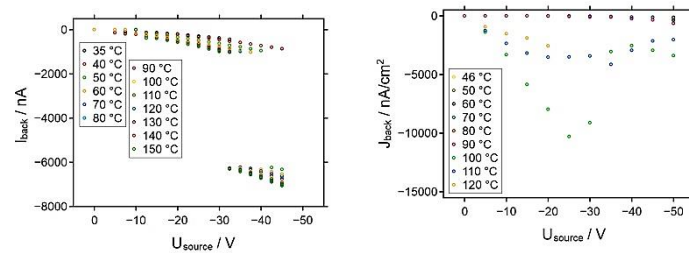


Abbildung 0-26: J-U-Daten für alle untersuchten Temperaturen der Proben $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ (links) und $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$ (rechts).

Auswerteprozedur für die Bestimmung von U_0

Für die Zusammensetzungen $x = 0, \dots, 25$ mol-% wurde U_0 bestimmt. Dazu wurde jeweils durch die ersten und die letzten drei Datenpunkte eine Ausgleichsgerade gelegt. Die x-Koordinate des Schnittpunktes der beiden Geraden stellt den Wert für U_0 dar.

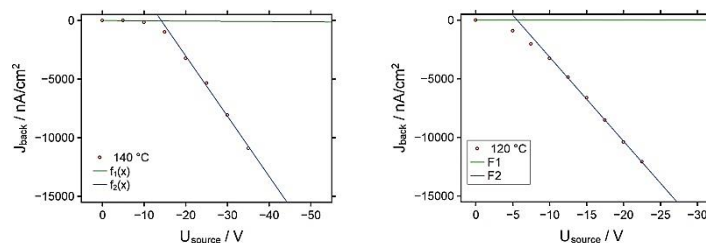


Abbildung 0-27: Auswertung der I-U-Daten bei $T = 120$ °C zur Bestimmung von U_0 . $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ (links) und $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$ (rechts).

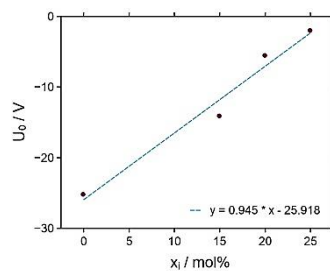


Abbildung 0-28: U_0 als Funktion von x .

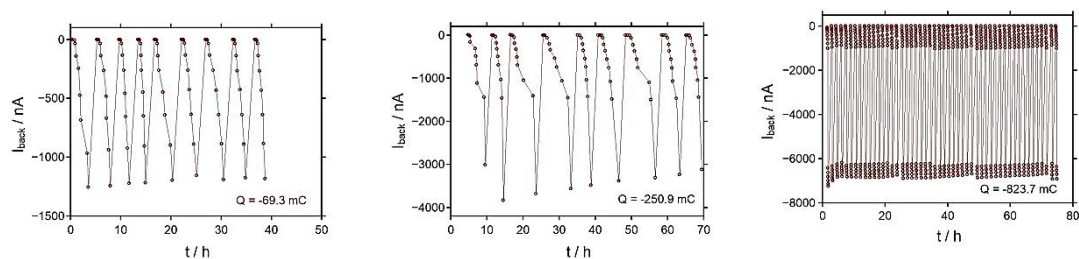


Abbildung 0-29: I-t-Daten für die Leitfähigkeitsmessungen an den Proben $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ (links), $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ (mittig) und $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$ (rechts).

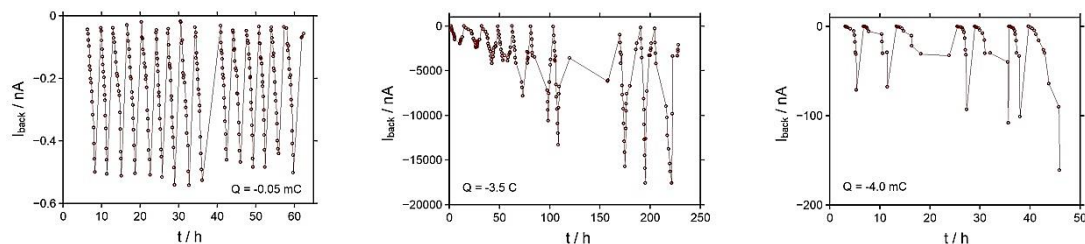


Abbildung 0-30: I-t-Daten für die Leitfähigkeitsmessungen an den Proben $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ (links), $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ (mittig) und $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$ (rechts).

$\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$ - Wiederholungsmessungen geklebt auf eine 2 mm dicke Cu-Elektrode

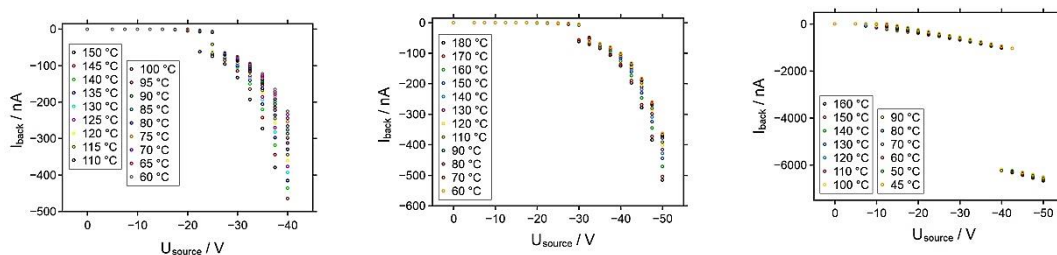


Abbildung 0-31: I-U-Daten für alle untersuchten Temperaturen der Proben $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ (links), $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ (mittig) und $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ (rechts).

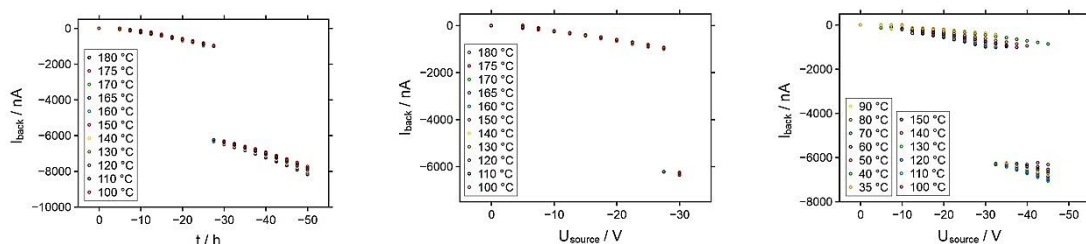


Abbildung 0-32: I-U-Daten für alle untersuchten Temperaturen der Proben $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ (links), $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ (mittig) und $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ (rechts).

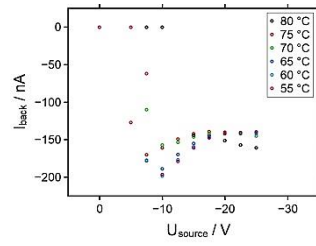


Abbildung 0-33: I-U-Daten für alle untersuchten Temperaturen der Probe $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$.

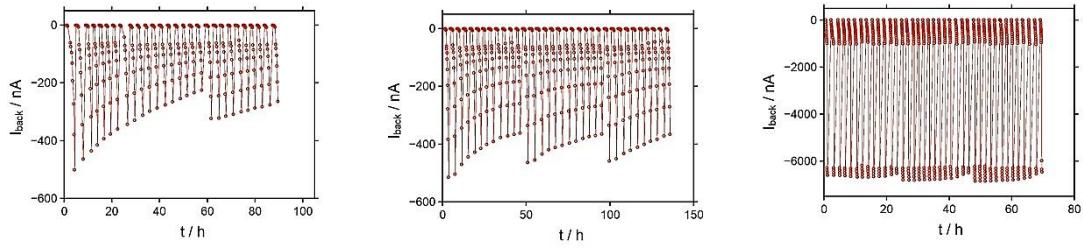


Abbildung 0-34: I-t-Daten für die wiederholten Leitfähigkeitsmessungen an den Proben $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ (links), $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ (mittig) und $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ (rechts).

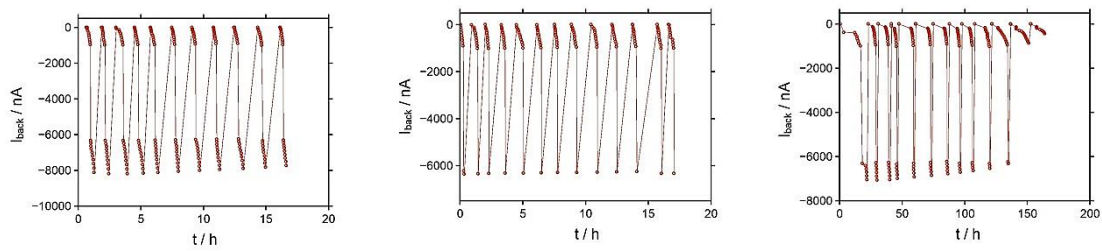


Abbildung 0-35: I-t-Daten für die wiederholten Leitfähigkeitsmessungen an den Proben $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$ (links), $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$ (mittig) und $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ (rechts).

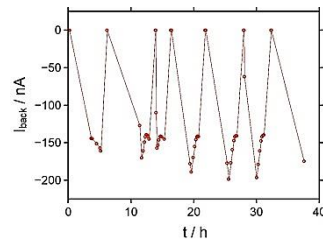


Abbildung 0-36: I-t-Daten für die wiederholte Leitfähigkeitsmessung an der Probe $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$.

$\text{Li}_x\text{V}_{55-x}\text{P}_{45}$ - Ergänzungen zu ToF-SIMS-Daten

$\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$

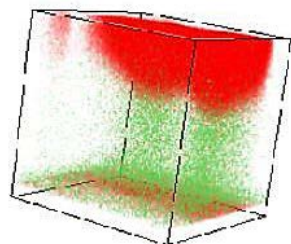


Abbildung 0-37: 3D-Intensitäts-Plot für die Rückseite der Probe $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ _05-2017. Dargestellt sind O (grün), P (orange) und V (rot).

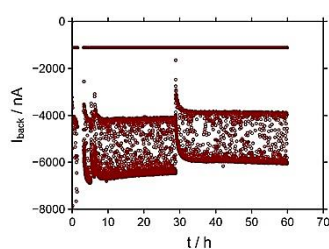


Abbildung 0-38: I-t-Daten für die Langzeitmessung an $\text{Li}_0\text{V}_{55}\text{P}_{45}$ _05-2017.

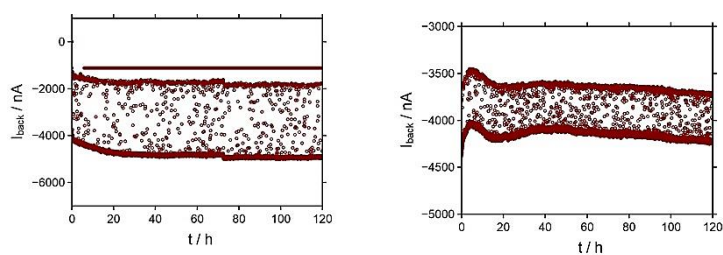


Abbildung 0-39: I-t-Daten für die Langzeitmessungen an den Si-Wafern. $U_{\text{source}} = -25 \text{ V}$ (links) und $U_{\text{source}} = -75 \text{ V}$ (rechts).

$\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$

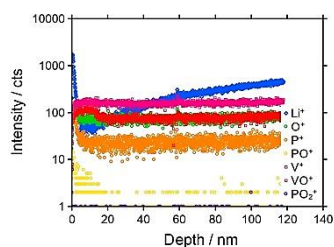


Abbildung 0-40: Blindposition der Vorderseite von $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$.

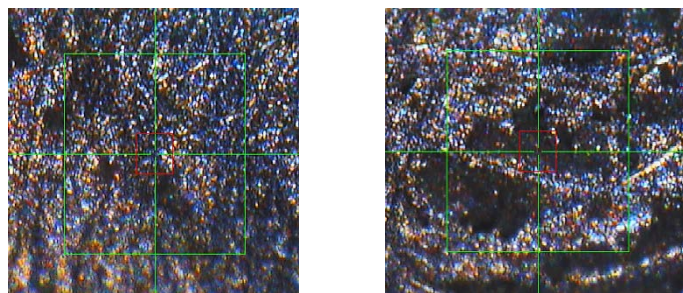


Abbildung 0-41: Fotografien der Rückseite von $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$ nach der Langzeitbestrahlung.

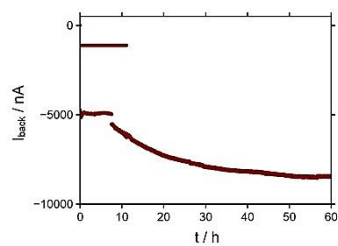


Abbildung 0-42: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlung an $\text{Li}_{15}\text{V}_{40}\text{P}_{45}$.

$\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$

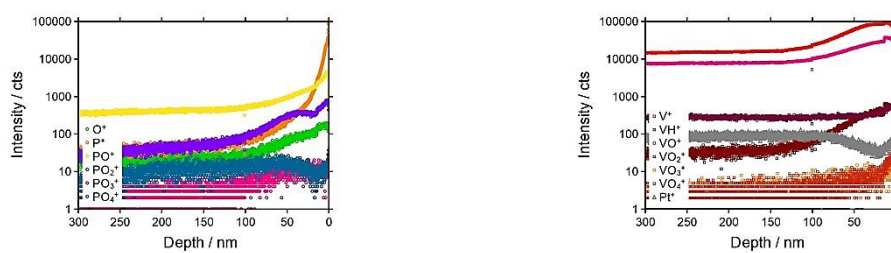


Abbildung 0-43: Profile der PO_x^+ - und VO_x^+ -Spezies der Rückseite von $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$.

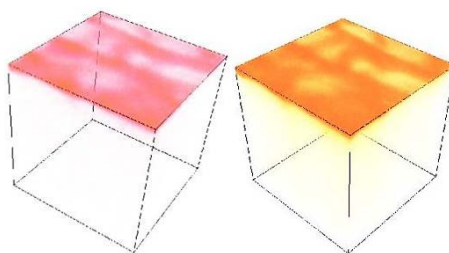


Abbildung 0-44: 3D-Intensitätsverteilungen von V^+ (rot) und P^+ (orange) an der Rückseite von $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$.

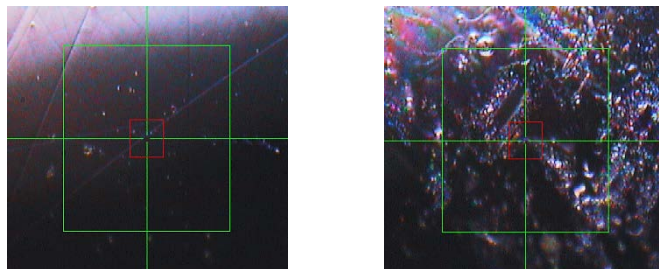


Abbildung 0-45: Fotografien der Vorderseite von $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$. Dargestellt ist die Oberfläche des bestrahlten Bereiches (links) und die Oberfläche des Randes, in dem die Fase der Maske auflag (rechts).

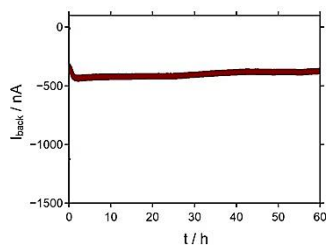


Abbildung 0-46: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlung an $\text{Li}_{20}\text{V}_{35}\text{P}_{45}$.

$\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$

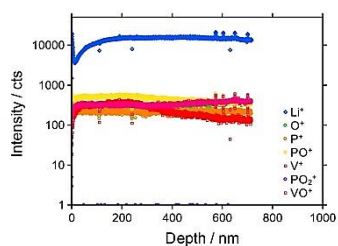


Abbildung 0-47: Blindposition der Vorderseite von $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$.

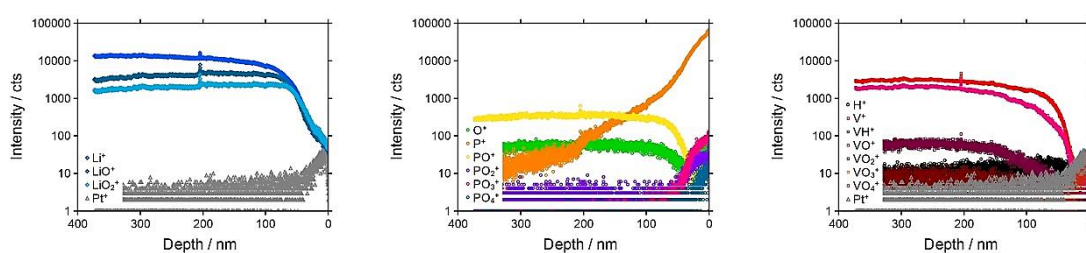


Abbildung 0-48: Profile der Li_xO^- - (links), PO_x^- - (mittig) und VO_x^- -Spezies (rechts) der Rückseite der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 03-2017.

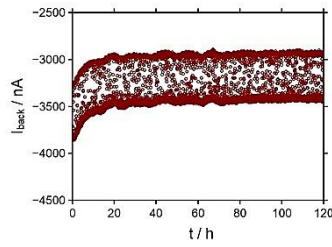


Abbildung 0-49: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlung der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 03-2017.

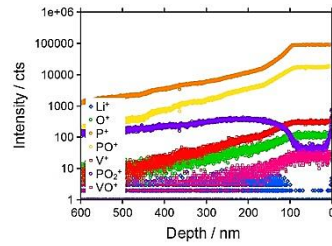


Abbildung 0-50: Erste 100 nm des Rückseitenprofils der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 05-2017.

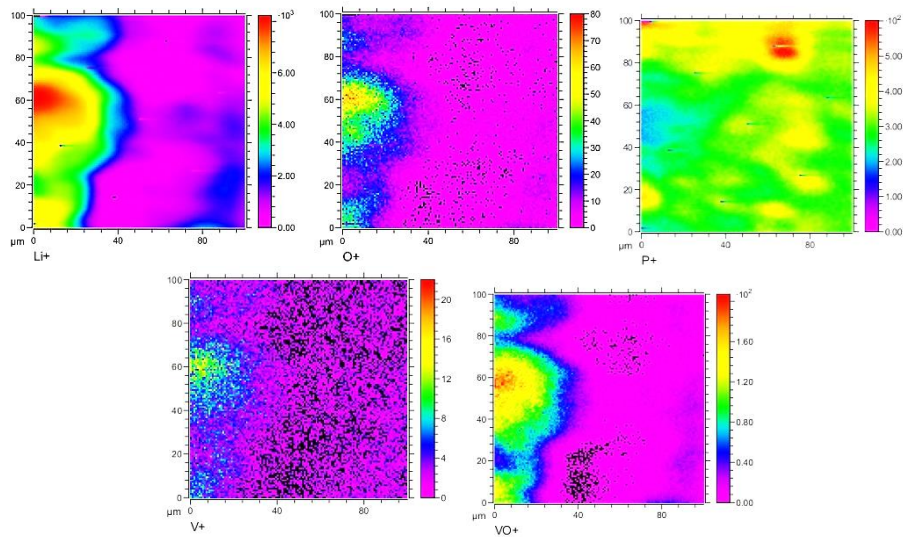


Abbildung 0-51: 2D-Intensitätsverteilungen von Li^+ , O^+ , P^+ , V^+ und VO^+ für die Rückseite der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 05-2017.

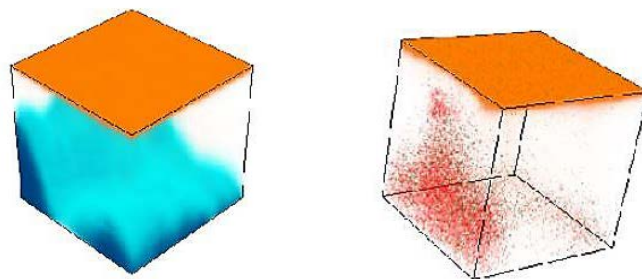


Abbildung 0-52: 3D-Intensitätsverteilungen von P^+ (orange) und Li^+ (blau) (links) und Pt^+ (grau), P^+ (orange) und V^+ (rot) (rechts) für die Rückseite der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 05-2017.

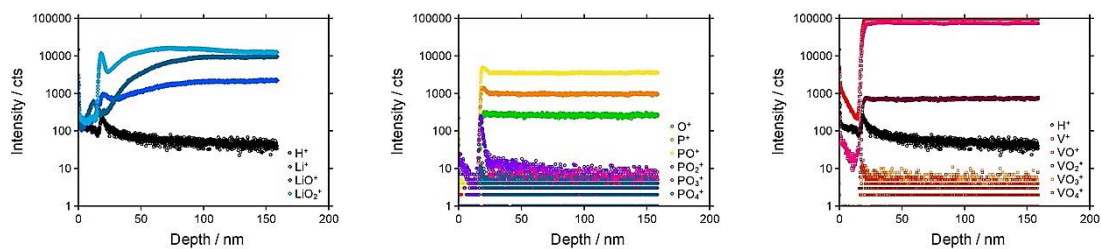


Abbildung 0-53: Profile der Li_xO^+ - (links), PO_x^- - (mittig) und VO_x^- -Spezies (rechts) der Rückseite der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

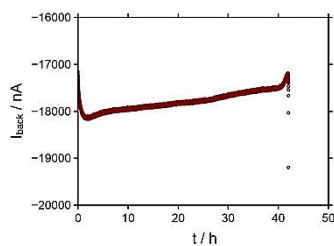


Abbildung 0-54: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlung der Probe $\text{Li}_{25}\text{V}_{30}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

$\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$

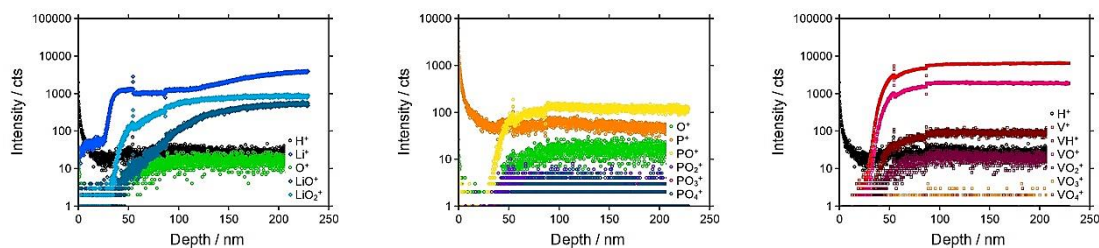


Abbildung 0-55: Profile der Li_xO^+ - (links), PO_x^- - (mittig) und VO_x^- -Spezies (rechts) der Vorderseite der Probe $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$.

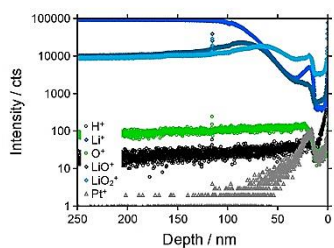


Abbildung 0-56: Profile der Li_xO^+ -Spezies der Rückseite der Probe $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$.

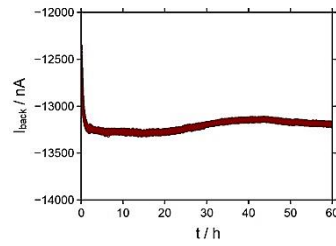


Abbildung 0-57: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlung der Probe $\text{Li}_{30}\text{V}_{25}\text{P}_{45}$.

$\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$

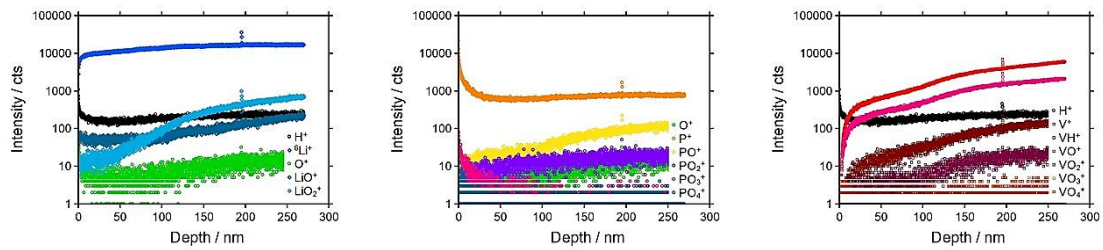


Abbildung 0-58: Profile der Li_xO^- (links), PO_x^- (mittig) und VO_x^+ -Spezies (rechts) der Vorderseite der Probe $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$.

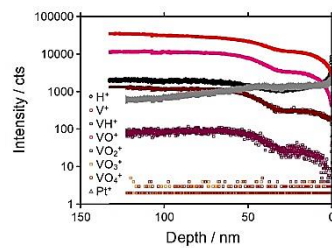


Abbildung 0-59: Profile der VO_x^+ -Spezies und Pt^+ (grau) der Rückseite der Probe $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$.

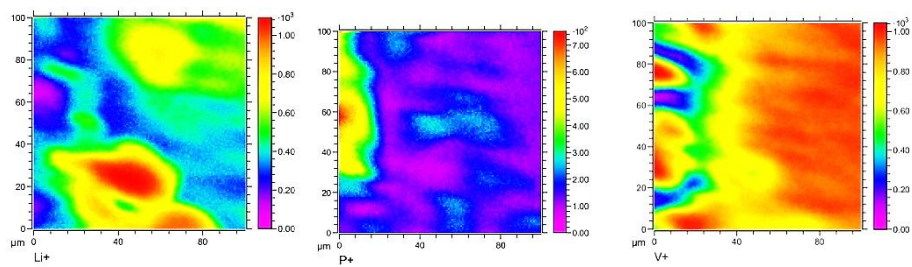


Abbildung 0-60: 2D-Intensitätsverteilungen von Li^+ , P^+ und V^+ an der Rückseite der Probe $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$.

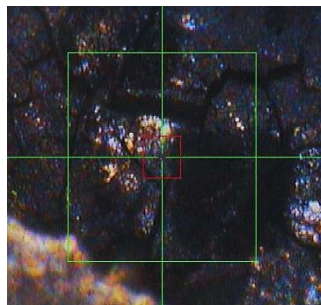
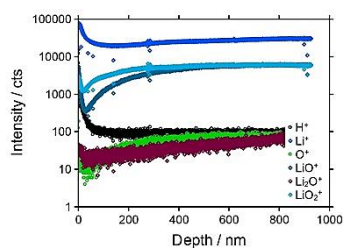
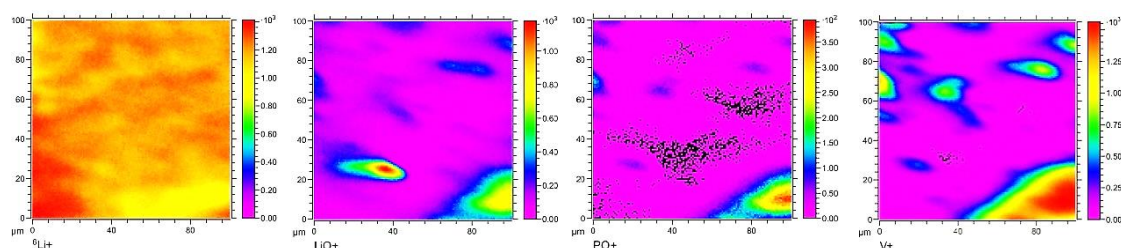
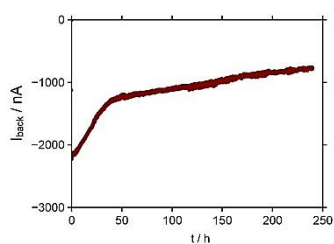
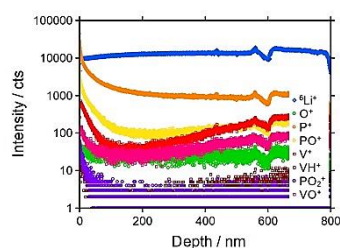
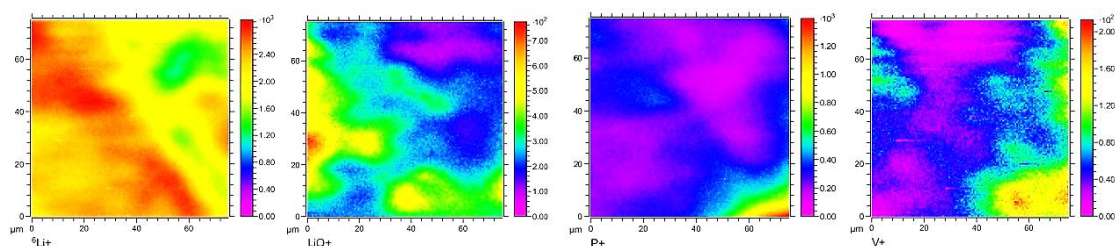


Abbildung 0-61: Fotografie der Rückseite der Probe $\text{Li}_{35}\text{V}_{20}\text{P}_{45}$.

$\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ Abbildung 0-62: Profil der Li_xO^+ -Spezies für die Vorderseite der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 11-2016.Abbildung 0-63: 2D-Intensitätsverteilungen von $^6\text{Li}^+$, LiO^+ , PO^+ und V^+ für die Rückseite der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 11-2016.Abbildung 0-64: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlung der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 11-2016.Abbildung 0-65: Tiefenprofil für die 2018 neuaufgenommene Vorderseite der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 11-2016.Abbildung 0-66: 2D-Intensitätsverteilungen von $^6\text{Li}^+$, LiO^+ , P^+ und V^+ für die 2018 neuaufgenommene Vorderseite der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 11-2016.

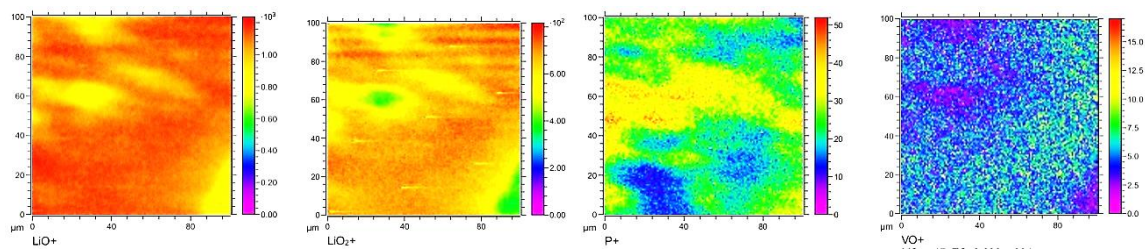


Abbildung 0-67: 2D-Intensitätsverteilungen von LiO^+ , LiO_2^+ , P^+ und VO^+ für die Vorderseite der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

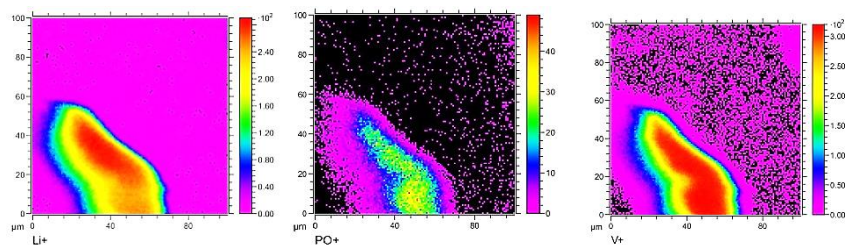


Abbildung 0-68: 2D-Intensitätsverteilungen von Li^+ , PO^+ und V^+ für die Rückseite der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

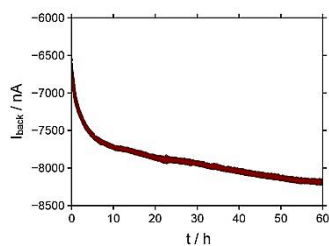


Abbildung 0-69: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlung der Probe $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ von 03-2018.

$\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$

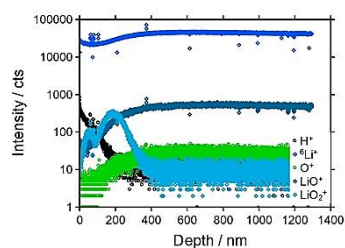


Abbildung 0-70: Li_xO^+ -Spezies für die Vorderseite der Probe $\text{Li}_{55}\text{V}_0\text{P}_{45}$.

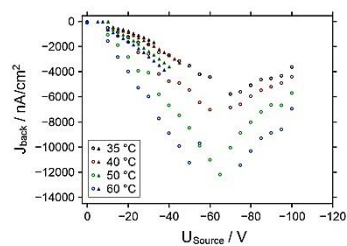


Abbildung 0-71: J-U-Daten an $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$ für eine geklebte (geschlossene Symbole) und aufgesputterte (offene Symbole) Elektrode.

D.

Normierte Daten aus [272]

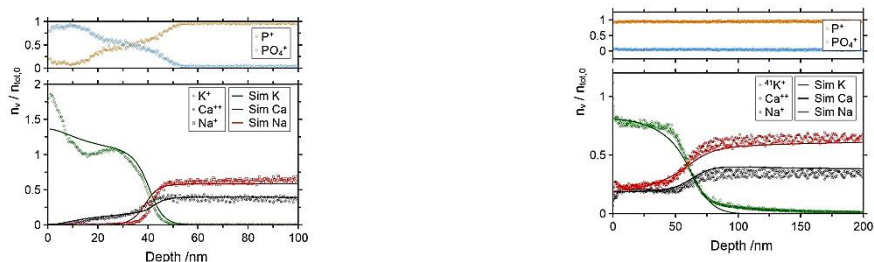


Abbildung 0-72: Normierte Tiefenprofile der Messungen von 2013 (links) und 2015 (rechts). In den Diagrammen darüber sind jeweils die charakteristischen Verläufe von P^+ (orange) und PO_4^{4-} (blau) dargestellt. Die Linien stellen die von M. SCHÄFER durchgeführten Simulationen dar.



Abbildung 0-73: Normierte Daten für die Signale der PO_x -Spezies von 2013 (ED, links) und 2015 (CD, rechts).^[272]

Weiterführende Messung bei 300 V/mm und 80 °C

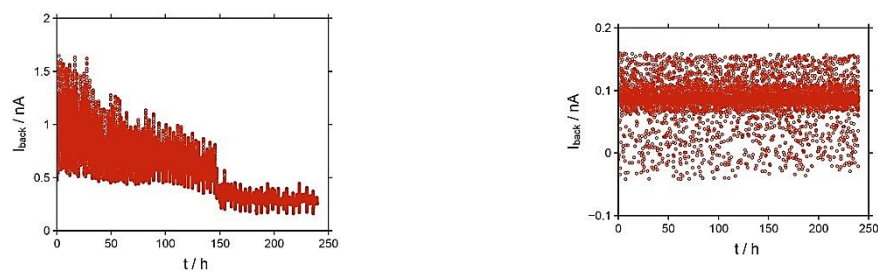


Abbildung 0-74: I-t-Daten für die Elektrodifffusion bei 300 V/mm und 80 °C (links) und die chemische Diffusion (rechts).



Abbildung 0-75: Skalierte Tiefenprofile für die Elektrodifffusion (links) und die chemische Diffusion (rechts).

Daten aus der Staatsexamensarbeit - 300 V/mm, 80 °C^[398]

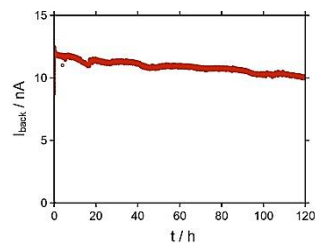


Abbildung 0-76: I-t-Daten für die Elektrodiffusion.

Weiterführende Messung 300 V/mm, 100 °C

Bestrahlung mit K⁺

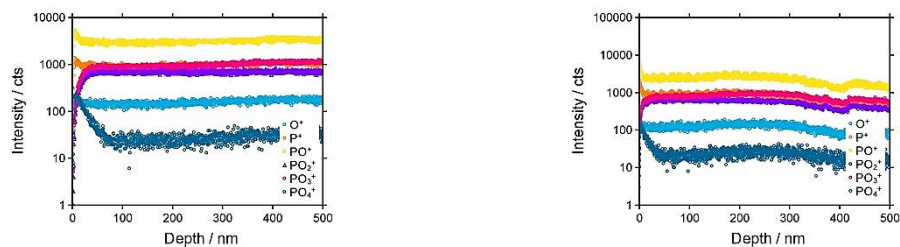


Abbildung 0-77: PO_x⁺-Daten für die Vorderseitenprofile der Elektrodiffusion bei 300 V/mm und 100 °C (links) und der chemischen Diffusion (rechts).

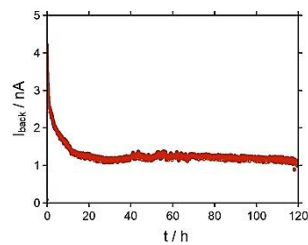


Abbildung 0-78: I-t-Daten für die Elektrodiffusion bei 300 V/mm und 100 °C.

Daten aus der Staatsexamensarbeit - 300 V/mm und 100 °C^[398]

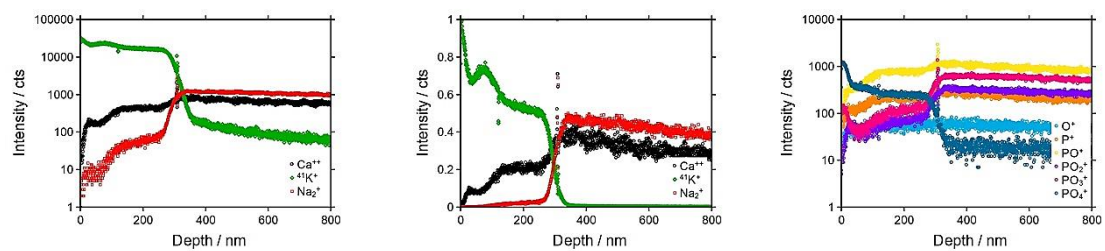


Abbildung 0-79: Tiefenprofil aus der Staatsexamensarbeit von 2013 für die Elektrodiffusion (links). Skaliertes Tiefenprofil (mittig) und PO_x⁺-Daten (rechts).

Weiterführende Messungen - 300 V/mm und 100 °C



Abbildung 0-80: Skalierte Rückseitenprofile für die Elektrodifffusion bei 300 V/mm und 100 °C (links) und die chemische Diffusion (rechts).

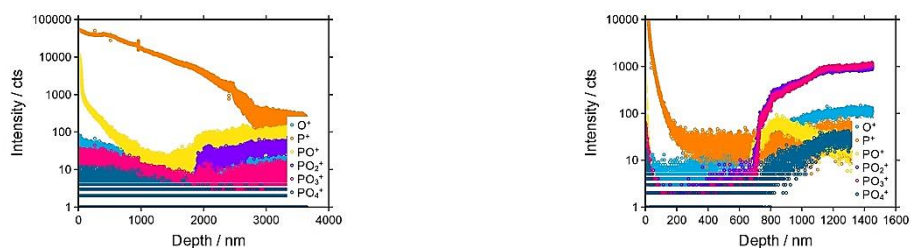


Abbildung 0-81: PO_x-Daten für die Rückseitenprofile der Elektrodifffusion (links) und der chemischen Diffusion (rechts).

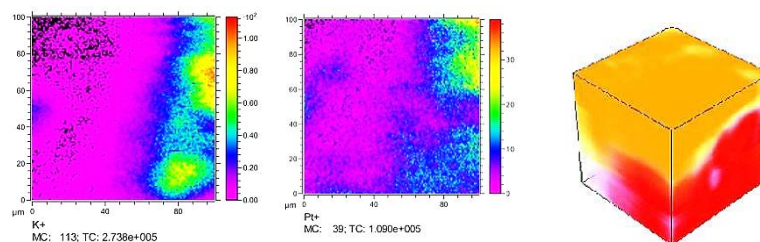


Abbildung 0-82: 2D Intensitätsverteilungen für K⁺ und Pt⁺ (links und mittig) sowie 3D-Intensitätsverteilung für Na⁺ (rot) und P⁺ (orange) an der Rückseite der Probe nach der Elektrodifffusion.

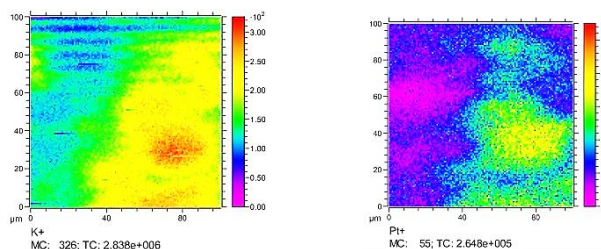


Abbildung 0-83: 2D Intensitätsverteilungen für K⁺ und Pt⁺ an der Rückseite der Probe nach der chemischen Diffusion.

Bestrahlung mit e^-

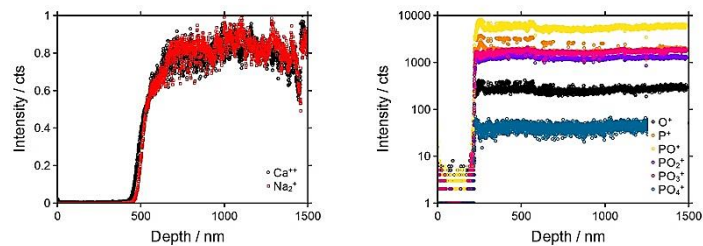


Abbildung 0-84: Skaliertes Tiefenprofil für die Bestrahlung mit e^- bei 300 V/mm und 100 °C (links) und die entsprechenden PO_x^+ -Daten (rechts).

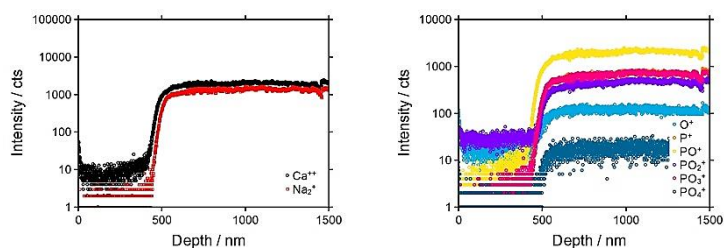


Abbildung 0-85: Skaliertes Tiefenprofil für die Bestrahlung mit e^- bei 300 V/mm und 100 °C (links) und die entsprechenden PO_x^+ -Daten (rechts).

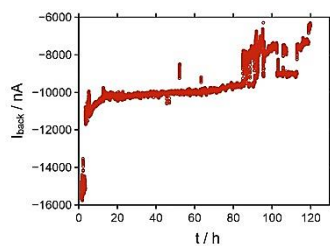


Abbildung 0-86: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlung mit Elektronen bei 300 V/mm und 100 °C.

T-Abhängigkeit von ED und CD

#1

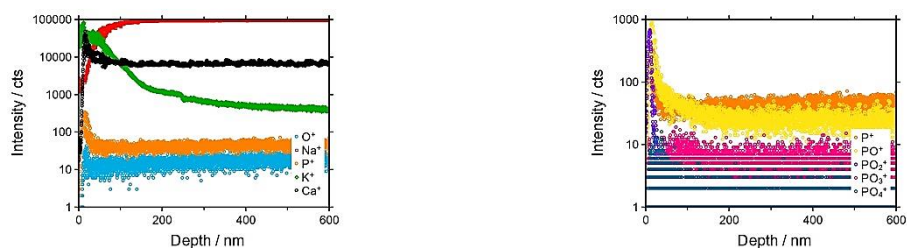
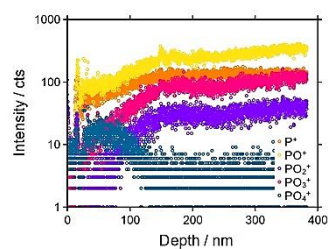
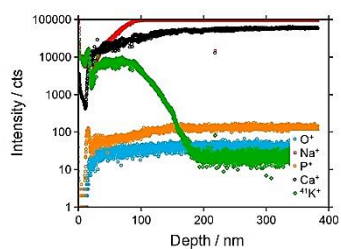
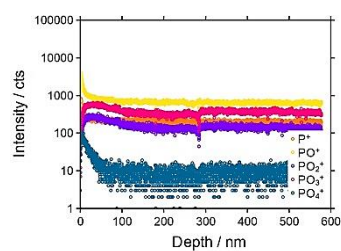
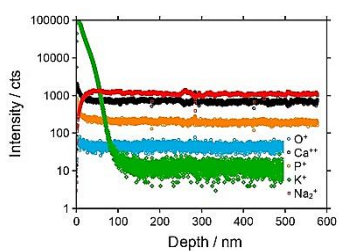
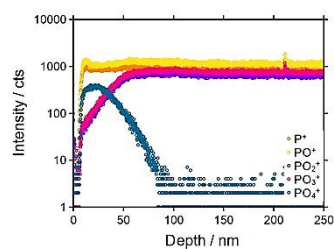
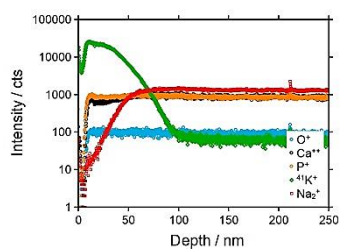


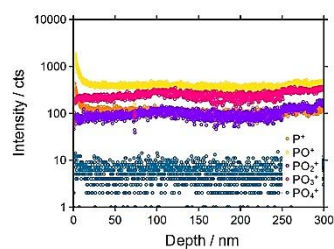
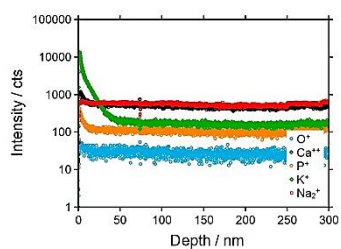
Abbildung 0-87: Rohdaten der Tiefenprofile und PO_x^+ -Daten für die Elektrodiffusion ED #1.

Abbildung 0-88: Rohdaten der Tiefenprofile und PO_x⁺-Daten für die chemische Diffusion CD #1.

#2

Abbildung 0-89: Rohdaten der Tiefenprofile und PO_x⁺-Daten für die Elektrodiffusion ED #2.Abbildung 0-90: Rohdaten der Tiefenprofile und PO_x⁺-Daten für die chemische Diffusion CD #2.

#3

Abbildung 0-91: Rohdaten der Tiefenprofile und PO_x⁺-Daten für die Elektrodiffusion ED #3.

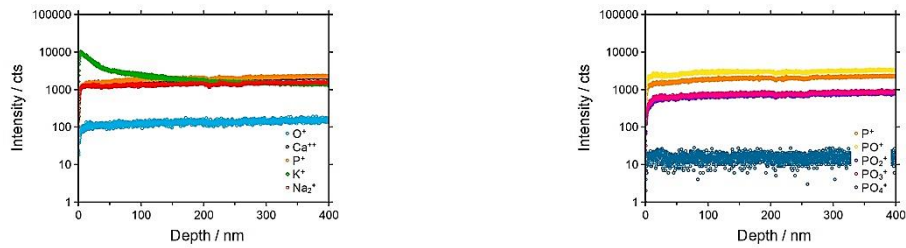


Abbildung 0-92: Rohdaten der Tiefenprofile und PO_x^+ -Daten für die chemische Diffusion CD #3.

#4

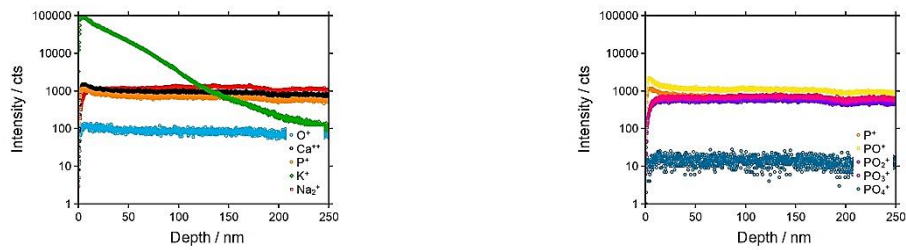


Abbildung 0-93: Rohdaten der Tiefenprofile und PO_x^+ -Daten für die Elektrodiffusion ED #4.

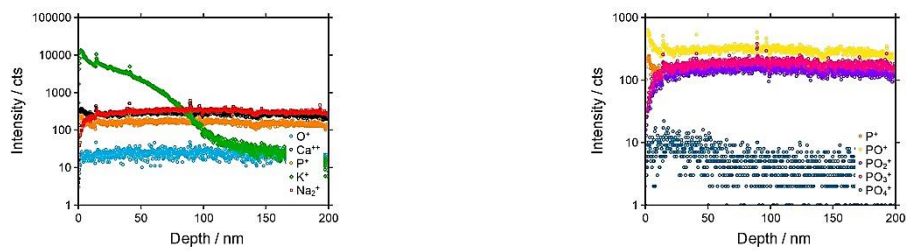


Abbildung 0-94: Rohdaten der Tiefenprofile und PO_x^+ -Daten für die chemische Diffusion CD #4.

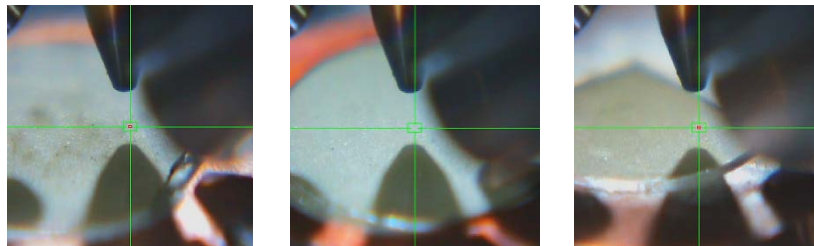


Abbildung 0-95: Fotografien der Probenoberfläche für Probe #2 (links), #3 (mittig) und #4 (rechts).

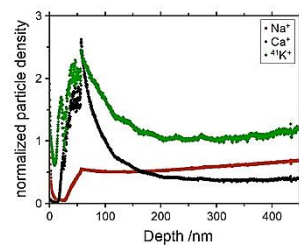


Abbildung 0-96: Normiertes Tiefenprofil für die Elektrodiffusion an Ca_{30}Na , ED #1.

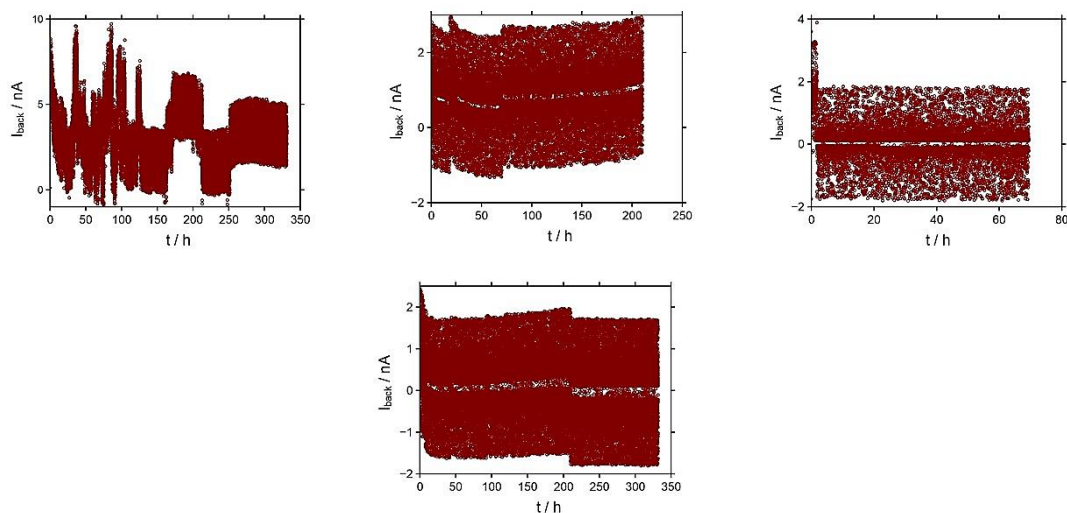


Abbildung 0-97: I-t-Daten für die Langzeitbestrahlungen mit K^+ von #1 (oben links), #2 (oben mittig), #3 (oben rechts) und #4 (unten).

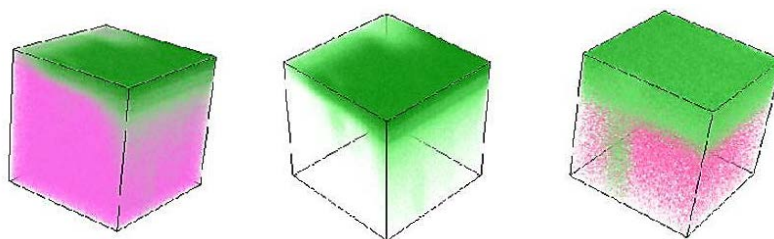


Abbildung 0-98: 3D-Intensitätsverteilungen für K^+ (grün) und PO_3^+ (pink) für die Elektrodifffusion (links und mittig) sowie für die chemische Diffusion (rechts).

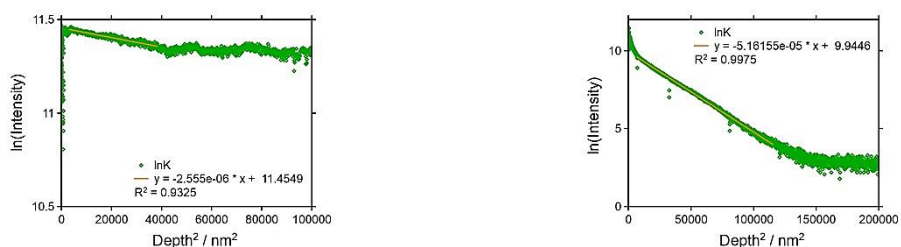


Abbildung 0-99: Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI für die Probe #1. Links Elektrodifffusion und rechts chemische Diffusion.



Abbildung 0-100: Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI für die Probe #2. Links Elektrodifffusion und rechts chemische Diffusion.

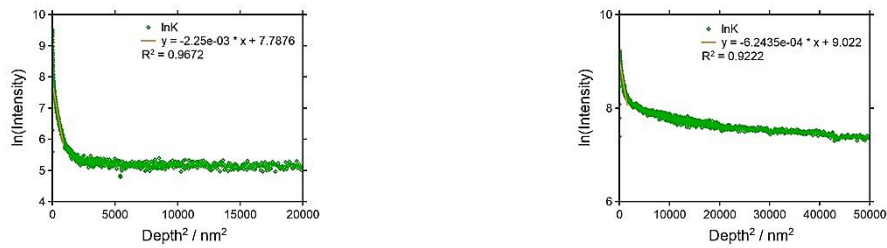


Abbildung 0-101: Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI für die Probe #3.
Links Elektrodiffusion und rechts chemische Diffusion.



Abbildung 0-102: Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI für die Probe #4.
Links Elektrodiffusion und rechts chemische Diffusion.

Auswertungen der Langzeitmessungen am System der Alkalicalciumphosphatgläser

Tabelle 0-1: Messmatrix für das Glassystem $A_x\text{Ca}_{55-x}\text{P}_{45}$.¹³

	CaXNa	CaXK	CaXRb	CaXCs
X = 20				
K	[5]	[13]		
Rb	o		[13]	
Cs	o			[13]
X = 30				
K	[5,8,14]	[13]	[5]	o
Rb	[5]	[14]	[13]	[14]
Cs	[5]	[5]	[5]	[13]
X = 40				
K	[5,13]	[13]		
Rb	o		[13]	
Cs	o			[13]

¹³ Die mit o gekennzeichneten Felder weisen auf die Messungen hin, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden.

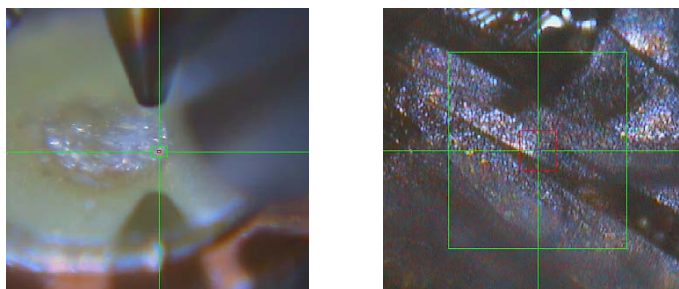


Abbildung 0-103: Fotografien der Probenoberfläche von Cs+@Ca20Na.

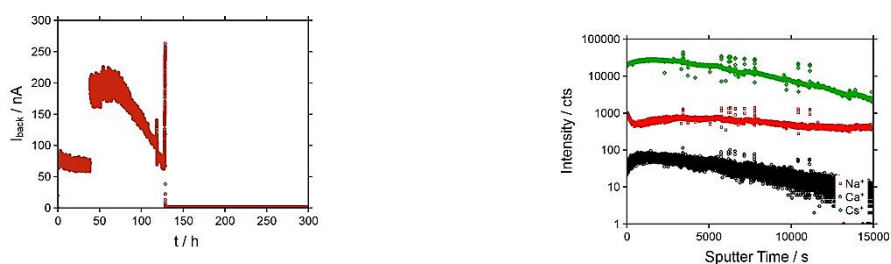


Abbildung 0-104: I-t-Daten der Langzeitbestrahlung Cs+@Ca20Na (links) und Konzentrations-Tiefenprofil gegen Sputterzeit (rechts).



Abbildung 0-105: I-t-Daten der Langzeitbestrahlung Rb+@C40Na und Konzentrations-Tiefenprofil gegen Sputterzeit (rechts).

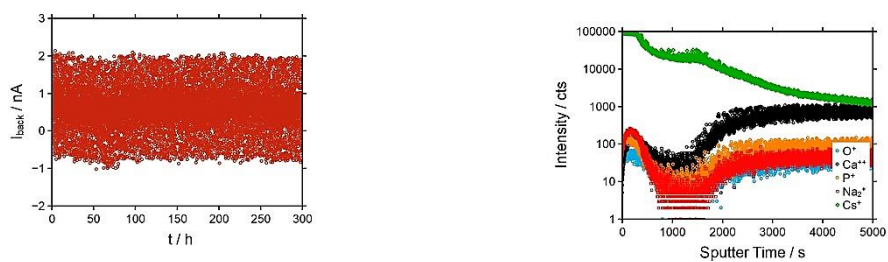


Abbildung 0-106: I-t-Daten der Langzeitbestrahlung Cs+@Ca40Na und Konzentrations-Tiefenprofil gegen Sputterzeit (rechts).

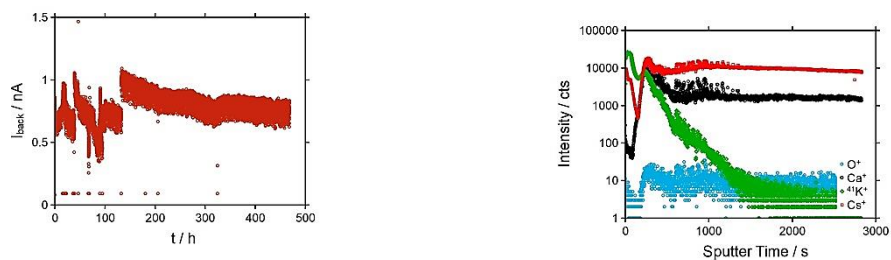


Abbildung 0-107: I-t-Daten der Langzeitbestrahlung $\text{K}^+@ \text{Ca}_{30}\text{Cs}$ und Konzentrations-Tiefenprofil gegen Sputterzeit (rechts).

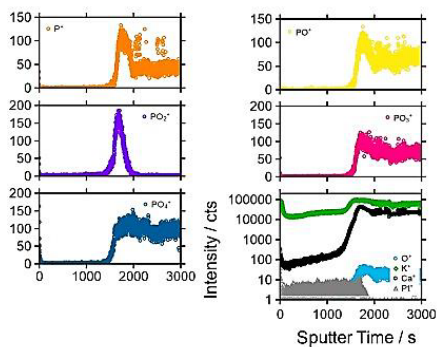


Abbildung 0-108: Profil der Rückseite der Langzeitbestrahlung $\text{K}^+@ \text{Ca}_{40}\text{K}$.

E.

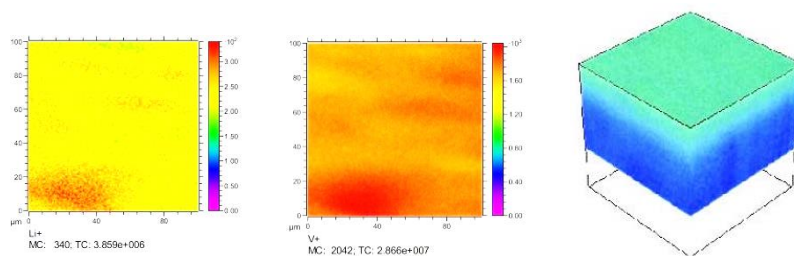


Abbildung 0-109: 2D-Intensitätsverteilungen von Li^+ (links) und V^+ (mittig) sowie 3D-Intensitätsverteilung von K^+ (grün) und Li^+ (blau) (rechts) für die beidseitige Bestrahlung von $\text{Li}_{40}\text{V}_{15}\text{P}_{45}$.

F.

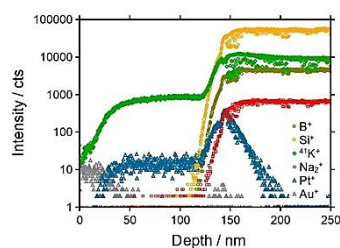


Abbildung 0-110: Au-Pt-D263T (AL01) je 30 nm.

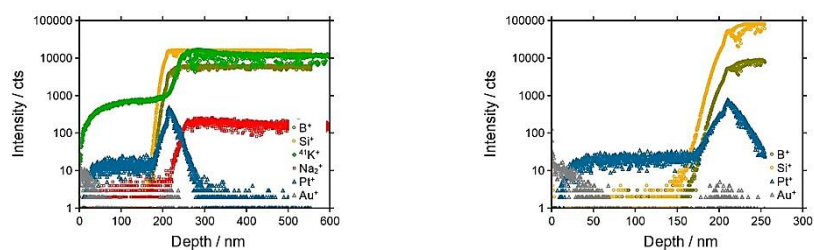


Abbildung 0-111: Au-Pt-D263T (AL03). 20 nm Au und 50 nm Pt.

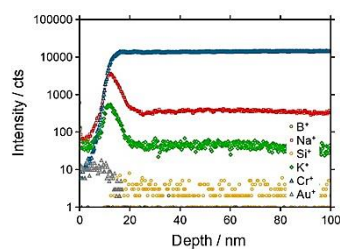


Abbildung 0-112: Au-Cr-D263T (AL04). 20 nm Au und 50 nm Cr.

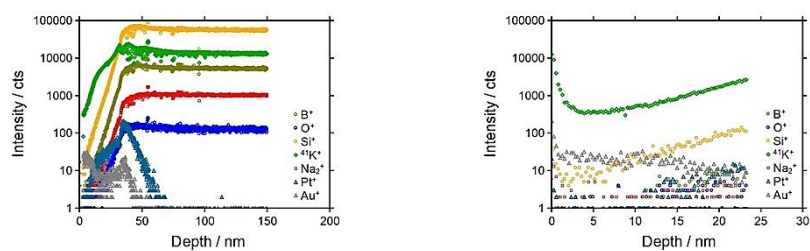


Abbildung 0-113: Au-Pt-D263T je 5 nm.

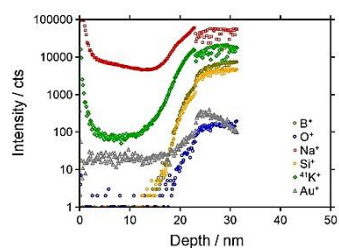


Abbildung 0-114: Au-D263T 10 nm.

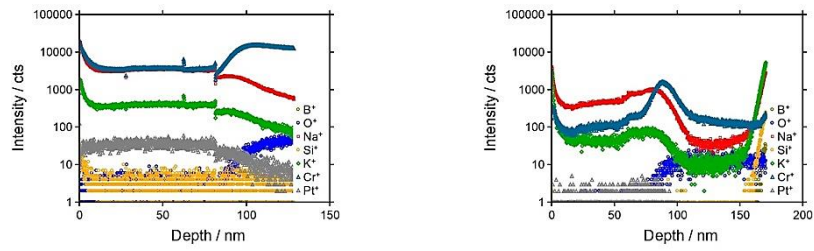


Abbildung 0-115: Pt-Cr-D263T.

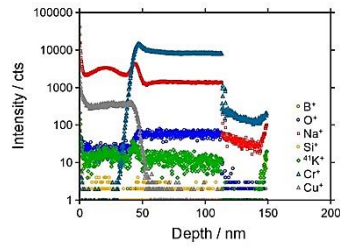


Abbildung 0-116: Cu-Cr-D263T.

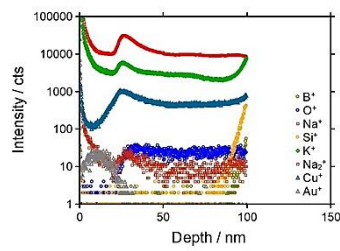


Abbildung 0-117: Au-Cu-D263T.

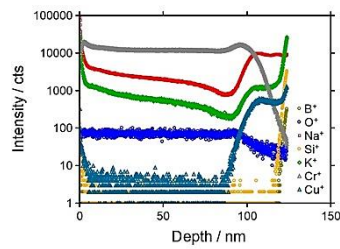


Abbildung 0-118: Cr-Cu-D263T.

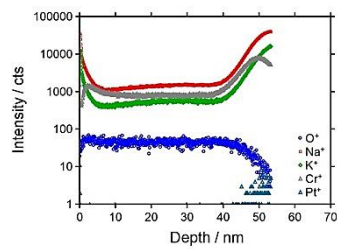


Abbildung 0-119: Cr-Pt-D263T.

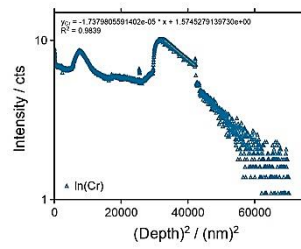


Abbildung 0-120: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten am Beispiel für Chrom im System Pt-Cr-D263T.

Berechnung der Diffusionskoeffizienten

$$1 \text{ sps} = 3.14 \text{ s}$$

$$\text{CuCrD263T: } y_{\text{Cr}} = -1.3117988569366\text{e-}05 * x + 1.3342398785886, R^2 = 0.9966$$

$$\text{PtCrD263T: } y_{\text{Cr}} = -1.7379805591402\text{e-}05 * x + 1.5745279139730, R^2 = 0.9839$$

$$\text{CrPtD263T: } y_{\text{Cr}} = -2.8669265467787\text{e-}05 * x + 1.0528709199437, R^2 = 0.9769$$

$$\text{CrPtD263T: } y_{\text{Pt}} = -1.8108148369951\text{e-}04 * x + 1.7296108729632, R^2 = 0.7284$$

$$\text{AuPtD263T (je 5 nm): } y_{\text{Pt}} = -2.1417765689799\text{e-}04 * x + 1.0113625861750, R^2 = 0.9155$$

$$\text{AuCuD263T: } y_{\text{Cu}} = -1.8218860450494\text{e-}05 * x + 1.0609469236929, R^2 = 0.9674$$

$$\text{CrCuD263T: } y_{\text{Cu}} = -1.2748742852593\text{e-}05 * x + 1.2404041636623, R^2 = 0.9816$$

Literaturverzeichnis

- [1] D. Budina, J. Zakel, J. Martin, P. Menezes, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2014**, 228, 609-627.
- [2] J. Martin, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, 430, 73.
- [3] A. Mager, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2016**, 452, 231.
- [4] J. Martin, S. Mehrwald, M. Schäfer, T. Kramer, C. Jooss, K.-M. Weitzel, *Electrochimica Acta* **2016**, 191, 616.
- [5] P. V. Menezes, *Bombardment Induced Ion Transport through solid electrolytes*, Dissertation, Marburg **2014**.
- [6] M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Solid State Ionics* **2015**, 282, 70.
- [7] M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Physical Chemistry Chemical Physics PCCP* **2011**, 13, 20112.
- [8] K.-M. Weitzel, L. Rossrucker, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, B. Roling, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2012**, 226, 341.
- [9] V. Wesp, M. Hermann, M. Schäfer, J. Hühn, W. J. Parak, K.-M. Weitzel, *Physical Chemistry Chemical Physics PCCP* **2016**, 18, 4345.
- [10] V. Wesp, J. Zakel, M. Schäfer, I. Paulus, A. Greiner, K.-M. Weitzel, *Electrochimica Acta* **2015**, 170, 122.
- [11] J. Zakel, P. V. Menezes, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Solid State Ionics* **2013**, 242, 20.
- [12] P. W. Erdman, E. C. Zipf, *Review of Scientific Instruments* **1982**, 53, 225.
- [13] J. Martin, *Charakterisierung der Ionendynamik in ionenleitenden Gläsern und PrMnO₃ durch niederenergetische Alkaliionen-Bombardements*, Dissertation, Marburg **2016**.
- [14] D. T. S. Budina, *Über die Methode des Bombardement Induzierten Ionentransports (BIIT) und ihre Anwendung auf alkaliionenleitende Borat- und Calciumphosphatgläser*, Dissertation, Marburg **2018**.
- [15] A. Hein, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Solid State Ionics* **2019**, submitted.
- [16] A. Hein, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Solid State Ionics* **2019**, submitted.
- [17] M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Solid State Ionics* **2015**, 282, 70.
- [18] C. McLaren, M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling, H. Jain, *Journal of the Electrochemical Society* **2016**, 163, H809-H817.
- [19] J. Zakel, M. Balabajew, B. Roling, *Solid State Ionics* **2014**, 265, 1.
- [20] R.J. Barczynski, L. Murawski, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 307-310, 1055.
- [21] J. Garbarczyk, *Solid State Ionics* **2002**, 154-155, 367.
- [22] J. Garbarczyk, *Solid State Ionics* **2004**, 175, 691.
- [23] J. Garbarczyk, P. Jozwiak, M. Wasiucioneck, J. Nowinski, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 2585.
- [24] J. E. Garbarczyk, P. Jozwiak, M. Wasiucioneck, J. L. Nowinski, *Journal of Power Sources* **2007**, 173, 743.
- [25] J. E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck, B. Wnetrzewski, W. Jakubowski, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1996**, 156, 441.
- [26] J.E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck, P. Machowski, W. Jakubowski, *Solid State Ionics* **1999**, 119, 9.
- [27] P. Jozwiak, J. Garbarczyk, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2163.

- [28] L. Di Sieno, N. G. Boetti, A. Dalla Mora, D. Pugliese, A. Farina, S. Konugolu Venkata Sekar, E. Ceci-Ginistrelli, D. Janner, A. Pifferi, D. Milanese, *Journal of Biophotonics* **2018**, *11*, 1.
- [29] J. C. Knowles, *Journal of Material Chemistry* **2003**, *13*, 2395-2401 (DOI: 10.1039/B307119G).
- [30] M. Navarro, M.-P. Ginebra, J. Clément, M. Salvador, A. Gloria, J. A. Planell, *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 1345.
- [31] K. Tappa, U. Jammalamadaka, *Journal of Functional Biomaterials* **2018**, *9*, 1.
- [32] C. Zhu, I. Ahmed, A. Parsons, Y. Wang, C. Tan, J. Liu, C. Rudd, X. Liu, *Polym. Compos.* **2018**, *39*, E140-E151.
- [33] Zeit online GmbH, Zeit-online, *Hambacher Forst: Zehntausende demonstrieren gegen Braunkohleabbau* **2018**, <https://www.zeit.de/gesellschaft/zeitgeschehen/2018-10/hambacher-forst-proteste-demonstration-rwe-kohleausstieg>, 04.03.2019.
- [34] Spiegel Online, Spiegel Online GmbH & Co. KG, S. ONLINE, Hamburg, Germany, *Trump macht Ernst: So sehen die neuen US-Sanktionen gegen Iran aus - SPIEGEL ONLINE - Politik* **2018**, <http://www.spiegel.de/politik/ausland/iran-wen-die-us-sanktionen-betreffen-was-sie-beinhalten-a-1221799.html>, 04.03.2019.
- [35] Zeit online GmbH, Zeit-online, *Aus für Milliardenprojekt?: Frankreich stellt sich bei deutsch-russischer Pipeline quer* **2019**, <https://www.zeit.de/news/2019-02/08/frankreich-stellt-sich-bei-deutsch-russischer-pipeline-quer-190208-99-899340>, 04.03.2019.
- [36] Zeit online GmbH, Zeit-online, *Energiewende: Deutschland rutscht im Klimaschutz-Index weiter ab* **2018**, <https://www.zeit.de/wirtschaft/2018-12/energiewende-deutschland-bundesrepublik-klimaschutz-index-mittelmass-vorreiterrolle>, 04.03.2019.
- [37] Manager Magazin New Media GmbH, *Nord Stream 2: Schicksalstag für deutsch-russische Gas-Pipeline - manager magazin* **2019**, <http://www.manager-magazin.de/politik/europa/nord-stream-2-schicksalstag-fuer-deutsch-russische-gas-pipeline-a-1252248.html>, 04.03.2019.
- [38] Frankfurter Allgemeine Zeitung GmbH, *Nord Stream 2: Aktuelle News der FAZ zur Gaspipeline*, <https://www.faz.net/aktuell/wirtschaft/thema/nord-stream-2>, 04.03.2019.
- [39] T. M./P. H./S. Meuter, *Groß-Demo im Hambacher Forst* **2018**, <https://www1.wdr.de/nachrichten/rheinland/hambacher-forst-demo-samstag-100.html>, 04.03.2019.
- [40] Spiegel Online, Spiegel Online GmbH & Co. KG, S. ONLINE, Hamburg, Germany, *Hambacher Forst - SPIEGEL ONLINE*, http://www.spiegel.de/thema/hambacher_forst/, 04.03.2019.
- [41] Spiegel Online, Spiegel Online GmbH & Co. KG, S. ONLINE, Hamburg, Germany, *Protest im Hambacher Forst: Erst wenn der letzte Bagger eingeschmolzen... - SPIEGEL ONLINE - Wirtschaft* **2018**, <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/hambacher-forst-rodung-gestoppt-die-proteste-gehen-weiter-a-1231932.html>, 04.03.2019.
- [42] ARD-aktuell / tagesschau.de, Tagesschau, *Ab Montag massive US-Sanktionen gegen den Iran* **2018**, <https://www.tagesschau.de/ausland/iran-usa-135.html>, 04.03.2019.
- [43] Verlag Der Tagesspiegel GmbH, Tagesspiegel, *USA wollen Gaspipeline Nord Stream 2 stoppen* **2019**, <https://www.tagesspiegel.de/politik/deutsch-russisches-projekt-in-ostsee-usa-wollen-gaspipeline-nord-stream-2-stoppen/22581074.html>, 04.03.2019.

- [44] Zeit online GmbH, Zeit-online, *US-Sanktionen: Volle Härte gegen Iran* **2018**,
<https://www.zeit.de/politik/ausland/2018-11/us-sanktionen-iran-isolierung-atomvertrag-wirtschaft-waehrung>, 04.03.2019.
- [45] C. Buchal, *Energie - Natur, Mensch, Technik, Umwelt, Klima, Zukunft*, MIC **2011**, 46-69, 122-131 (ISBN-10: 3942658097).
- [46] Umweltbundesamt, *Erneuerbare Energien in Zahlen*,
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen>, 04.03.2019.
- [47] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Erneuerbare Energien*,
<https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/erneuerbare-energien.html>, 04.03.2019.
- [48] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Erneuerbare Energien*,
<https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/erneuerbare-energien.html>, 04.03.2019.
- [49] EnBW, *Kohlekraftwerk* **2019**, <https://www.enbw.com/energie-entdecken/energieerzeugung/konventionelle-erzeugung/kohlekraftwerk.html>, 04.03.2019.
- [50] Verivox, *Kohlekraftwerk: Wirkungsgrad, Aufbau und Funktion*,
<https://www.verivox.de/strom/themen/kohlekraftwerk/>, 04.03.2019.
- [51] Umweltbundesamt Österreich, *Fossile Energie*,
<http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/energie/energietraeger/fossileenergie/>, 04.03.2019.
- [52] Vattenfall, *Kohlekraft - so funktioniert's*, <https://corporate.vattenfall.de/energie-im-fokus/energieproduktion/kohle/kohlekraft-so-funktioniert/>, 04.03.2019.
- [53] Verivox, *Fossile Brennstoffe*, <https://www.verivox.de/strom/themen/fossile-brennstoffe/>, 04.03.2019.
- [54] Spiegel Online, Spiegel Online GmbH & Co. KG, S. ONLINE, Hamburg, Germany, *Fünf Jahre Reaktorunglück: Die Vergessenen von Fukushima - SPIEGEL ONLINE - Wissenschaft* **2016**, <http://www.spiegel.de/wissenschaft/technik/fukushima-die-vergessenen-opfer-der-akw-katastrophe-a-1081902.html>, 05.03.2019.
- [55] D. Reinle, *Stichtag - 11. März 2011: Reaktorkatastrophe von Fukushima* **2016**,
<https://www1.wdr.de/stichtag/stichtag-fukushima-reaktorkatastrophe-100.html>, 05.03.2019.
- [56] Vattenfall, *Die Endlagerung von radioaktivem Abfall*,
<https://corporate.vattenfall.de/energie-im-fokus/energieproduktion/kernkraft/die-endlagerung-von-radioaktivem-abfall/>, 05.03.2019.
- [57] Vattenfall, *Kernkraft*, <https://corporate.vattenfall.de/energie-im-fokus/energieproduktion/kernkraft/>, 05.03.2019.
- [58] Handelsblatt, *Ölkrise 1973: Als das schwarze Gold aufhörte zu fließen* **2019**,
<https://www.handelsblatt.com/technik/das-technologie-update/themen-und-termine/oelkrise-1973-als-das-schwarze-gold-aufhoerte-zu-fliesen/8941726.html?ticket=ST-2637073-ifEUmhabeSMugy2CBMyV-ap3>, 05.03.2019.
- [59] V. Eklkofer / Sendung: C. Schaaf, B. Rundfunk, *Die Ölkrise der 1970er: Rückblick auf eine folgenreiche Zeit | BR.de* **2018**,
<https://www.br.de/radio/bayern2/sendungen/radiowissen/soziale-politische-bildung/oelkrise-1970er-wirtschaft-fahrverbot-opec-100.html>, 05.03.2019.

- [60] Axel Springer SE, Welt.de, *Hamburg: Ölkrise 1973 - Leere Tanks und leere Straßen - WELT* **2013**, <https://www.welt.de/regionales/hamburg/article122171969/Oelkrise-1973-Leere-Tanks-und-leere-Strassen.html>, 04.03.2019.
- [61] R. Kunzig, *Energiewende - Vorbild Deutschland* **2017**, <https://www.nationalgeographic.de/umwelt/energiewende-vorbild-deutschland>, 05.03.2019.
- [62] B. Janzing, *Josef Pesch: Die Welt ist keine Scheibe: Stromrebell*, <https://www.ews-schoenau.de/energiewende-magazin/zum-glueck/josef-pesch-stromrebell-2005/>, 05.03.2019.
- [63] D. Kaier, *Freiburg-Schwarzwald.de: Erneuerbare Energien im Breisgau und Hochschwarzwald* **2008**, <http://www.frsw.de/energie1.htm>, 06.03.2019.
- [64] Zeit online GmbH, *Zeit-online, Fukushima: Sieben Jahre nach der Katastrophe* **2018**, <https://www.zeit.de/thema/fukushima>, 06.03.2019.
- [65] Handelsblatt, *Tsunami-Folgen: Sieben Jahre nach dem Reaktorunglück – So ist die Lage in Fukushima* **2018**, <https://www.handelsblatt.com/politik/international/tsunami-folgen-sieben-jahre-nach-dem-reaktorunglueck-so-ist-die-lage-in-fukushima/21057130.html>, 06.03.2019.
- [66] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, *Energiewende im Überblick* **2019**, <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/energiewende/energiewende-im-ueberblick-229564>, 06.03.2019.
- [67] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Unsere Energiewende: sicher, sauber, bezahlbar*, <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/energiewende.html>, 06.03.2019.
- [68] R. Gawlick, *Das Pumpspeicherkraftwerk Funktion und Bedeutung*, <http://www.stromgewinnung.com/pumpspeicherkraftwerk.shtml>, 06.03.2019.
- [69] Verivox, *Pumpspeicherkraftwerk: Vorteile, Nachteile und Funktionsweise*, <https://www.verivox.de/strom/themen/pumpspeicherkraftwerk/>, 06.03.2019.
- [70] Vattenfall, *Wasserkraft*, <https://corporate.vattenfall.de/energie-im-fokus/energieproduktion/wasserkraft/>, 06.03.2019.
- [71] Erneuerbare Energien, *Wasserkraft*, <https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Navigation/DE/Technologien/Wasserkraft/wasserkraft.html>, 06.03.2019.
- [72] B. Informationsdienst, *BINE Informationsdienst: basisEnergie: Wasserkraft*, <http://www.bine.info/themen/publikation/wasserkraft/>, 06.03.2019.
- [73] Umweltbundesamt, *Energie aus Wasserkraft*, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/energie-aus-wasserkraft#textpart-1>, 06.03.2019.
- [74] B. W. e. V, *Die Windkraft- DIE WINDKRAFT - Energie von hier.*, <https://www.wind-energie.de/die-windkraft/>, 06.03.2019.
- [75] Vattenfall, *Unsere Aktivitäten im Bereich Windkraft*, <https://corporate.vattenfall.de/uber-uns/geschäftsfelder/erzeugung/windkraft/>, 06.03.2019.
- [76] T. Cleaver, *Journal of the Electrochemical Society* **2018**, 165, A6029-A6033.
- [77] J. B. Goodenough, *Nature Electronics* **2018**, 1, 204.
- [78] J. Deng, W.-B. Luo, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Advanced Energy Materials* **2018**, 8, 1701428.
- [79] K. M. Abraham, *Electrochimica Acta* **1993**, 38, 1233.

- [80] P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, 57, 102.
- [81] C. Buchal, *Mobilität - Technik, Vernetzung, Energiesysteme*, MIC **2011**, 74-75, 81, 88-92 (ISBN-10: 3942658186).
- [82] J. B. Goodenough, M. H. Braga, *Dalton Transactions*, **2018**, 47, 645.
- [83] J. B. Goodenough, M. H. Sousa Soares de Oliveira Braga, J. J. Do Amaral Ferreira, Preetam Singh, *Water solvated glass / amorphous solid ionic conductors: US Patent*, WO2016205064A1, **2018**.
- [84] M. H. Braga, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140, 6343.
- [85] H. Gao, *Angewandte Chemie* **2018**, 130, 5547.
- [86] X. Guo, Y. Ding, L. Xue, L. Zhang, C. Zhang, J. B. Goodenough, G. Yu, *Advanced Functional Materials* **2018**, 81-82, 1804649 (DOI: 10.1002/adfm.201804649).
- [87] P. Schnabel, *Lithium-Ionen-Akkus / Li-Ionen-Akku*, <https://www.elektronik-kompodium.de/sites/bau/0810281.htm>, 04.03.2019.
- [88] Ecomento UG, Ecomento.de, *Toyota will "bahnbrechende" Batterie-Technologie für sich behalten* **2017**, <https://ecomento.de/2017/11/07/toyota-will-bahnbrechende-batterie-technologie-exklusiv-nutzen/>, 04.03.2019.
- [89] S. Henßler, Elektroauto-News.net, *Jülicher Forscher entwickeln schnell-ladefähige Festkörperbatterie* **2018**, <https://www.elektroauto-news.net/2018/juelich-forschungszentrum-schnell%C2%ADladefaeheige-fest%C2%ADkoerper%C2%ADBatterie>, 04.03.2019.
- [90] Zukunft Erdgas GmbH, Erdgas.info, *Brennstoffzelle Funktionsprinzip – Heizen ohne Verbrennung* **2018**, <https://www.erdgas.info/neue-heizung/heizungstechnik/brennstoffzelle/funktionsprinzip-brennstoffzelle/>, 05.03.2019.
- [91] Südwestrundfunk, Anstalt des öffentlichen Rechts, SWR Wissen, *Wie entsteht ein Akku-Brand?*, <https://www.swr.de/wissen/brandgefahr-durch-akkus/-/id=253126/did=22670302/nid=253126/tb3lpm/index.html>, 05.03.2019.
- [92] Viessmann Werke GmbH & Co KG, *Die Brennstoffzelle - Arten, Funktion und Einsparung | Viessmann* **2018**, <https://www.viessmann.de/de/wohngebaeude/welche-heizung/brennstoffzelle.html>, 04.03.2019.
- [93] Handelsblatt GmbH, Edison.Handelsblatt, *eCitaro: Bus fährt mit Festkörperbatterie | Edison* **2019**, <https://edison.handelsblatt.com/erleben/ecitaro-bus-faeahrt-mit-festkoerperbatterie/23729670.html>, 05.03.2019.
- [94] Siemens AG / Siemens mobility GmbH, *eHighway - Lösungen für den elektrifizierten Straßengüterverkehr*, München **2017**, 05.03.2019.
- [95] Siemens AG / Siemens mobility GmbH, *eHighway - die Elektrifizierung des Straßengüterverkehrs* **2018**, 05.03.2019.
- [96] Referat Öffentlichkeitsarbeit und Online-Kommunikation, *Baubeginn für die erste LKW-Oberleitungsstrecke in Schleswig-Holstein* **2018**, 06.03.2019.
- [97] A. Bunde, *Solid State Ionics* **1998**, 105, 1.
- [98] H. Scholze, *Glas - Natur Struktur und Eigenschaften*, Vieweg, Braunschweig, 1. Auflage, **1965**.
- [99] W. Vogel, *Glaschemie*, Springer Berlin Heidelberg, 3.Auflage, **1992**.
- [100] W. Noll, *Angewandte Chemie* **1963**, 75, 123.

- [101] W. H. Zachariasen, *Journal of the American Chemical Society* **1932**, 54, 3841.
- [102] W. H. Zachariasen, *The Journal of Chemical Physics* **1935**, 3, 162.
- [103] R. H. Randall, F. C. Rose, C. Zener, *Phys. Rev.* **1939**, 56, 343.
- [104] E. I. Kats, V. V. Lebedev, A. R. Muratov, *Physics Reports* **1993**, 228, 1.
- [105] M. Taylor, *Journal of Applied Crystallography* **1979**, 12, 442.
- [106] B. E. Warren, *Journal of the American Ceramic Society* **1934**, 17, 249.
- [107] V. M. Goldschmidt, *Klein. Wochenschr.* **1930**, 9, 999, In: H. Scholze, *Glas - Natur Struktur und Eigenschaften*, Vieweg, Braunschweig, 1. Auflage, **1965** (DOI 10.1007/978-3-662-07497-8).
- [108] L. W. Tilton, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1957**, 59, 139.
- [109] D. Turnbull, *Contemporary Physics* **1969**, 10, 473.
- [110] M. Sitarz, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357, 1603.
- [111] F. Liebau, *Naturwissenschaften* **1962**, 49, 481-491.
- [112] F. Liebau, *Silikattechn.* **1960**, 11, 397 In: H. Scholze, *Glas - Natur Struktur und Eigenschaften*, Vieweg, Braunschweig, 1. Auflage, **1965** (DOI 10.1007/978-3-662-07497-8).
- [113] F. Liebau, *Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft* **1962**, 39, 72-74 In: H. Scholze, *Glas - Natur Struktur und Eigenschaften*, Vieweg, Braunschweig, 1. Auflage, **1965** (DOI 10.1007/978-3-662-07497-8).
- [114] A. Nsvrotsky, *Structure and Bonding in Crystals II*, Academic Press, 1. Auflage **1981** (eBook ISBN 9780323153430).
- [115] R. K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263-264, 1.
- [116] T. M. Alam, R. K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 223, 1.
- [117] R.K. Brow, C.A. Click, T.M. Alam, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 274, 9.
- [118] C. Büchner, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2016**, 435, 40.
- [119] K. M. Burson, *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, 29, 3, 035002 (<https://doi.org/10.1088/0953-8984/29/3/035002>).
- [120] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, in *Kristallographie: Eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften* (Eds.: W. Borchardt-Ott, H. Sowa), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2018**, 3.
- [121] W. Borchardt-Ott, H. Sowa (Eds.), *Kristallographie: Eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2018**.
- [122] G. Tammann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1932**, 207, 268-272.
- [123] E. C. Marboe, W. A. Weyl, *Journal: Society of Glass Technology* **1955**, 39, 16-36 In: H. Scholze, *Glas - Natur Struktur und Eigenschaften*, Vieweg, Braunschweig, 1. Auflage, **1965** (DOI 10.1007/978-3-662-07497-8).
- [124] H. J. L. Trap, J. M. Stevels, *Phys. Chem. Glasses* **1963**, 4, 193-205 In: H. Scholze, *Glas - Natur Struktur und Eigenschaften*, Vieweg, Braunschweig, 1. Auflage, **1965** (DOI 10.1007/978-3-662-07497-8).
- [125] M. E. Nordberg, *Journal of the American Ceramic Society* **1964**, 47, 215-219.
- [126] S.C. Stookey, *Advances in Glass Technology*, Plenum Press New York **1962**.
- [127] J. S. Olcott, *Science* **1963**, 140, 1189-1193.
- [128] E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, Springer, Berlin **1955**.
- [129] Y. Gao, C. Cramer, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2279.

- [130] J. M. Inman, S. N. Houde-Walter, B. L. McIntyre, Z. M. Liao, R. S. Parker, V. Simmons, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 194, 85.
- [131] Y.-H. Rim, M. Kim, J. E. Kim, Y. S. Yang, *New J. Phys.* **2013**, 15, 23005.
- [132] C. Calahoo, J. W. Zwanziger, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, 460, 6.
- [133] P. Maass, A. Bunde, M. D. Ingram, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 3064–3068.
- [134] P. Maass, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 255, 35.
- [135] C. Cramer, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, 2309–2321.
- [136] P. Maass, R. Peibst, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, 5178.
- [137] M. D. Ingram, C. T. Imrie, I. Konidakis, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, 3200.
- [138] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, *Journal of Molecular Structure* **1999**, 511-512, 281.
- [139] S. Wang, J. F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 231, 286.
- [140] J. Bischoe, B. E. Warren, *Journal of the American Ceramic Society* **1938**, 21, 287–293.
- [141] B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *Journal of the American Ceramic Society* **1936**, 19, 202–206.
- [142] L.-S. Du, J.R. Allwardt, B.C. Schmidt, J.F. Stebbins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 337, 196.
- [143] R. Martens, W. Müller-Warmuth, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 265, 167.
- [144] J. Chevalier, L. Gremillard, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, 29, 1245.
- [145] B. E. Warren, A. G. Pincus, *Journal of the American Ceramic Society* **1940**, 23, 301–304.
- [146] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263-264, 29.
- [147] U. Hoppe, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 195, 138.
- [148] J. R. van Wazer, K. A. Holst, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 639.
- [149] Y. S. Bobovich, *Optics and Spectroscopy* **1962**, 13, 274.
- [150] K. P. Müller, *Glastechnische Berichte* **1969**, 42, 274 In: H. Scholze, *Glas - Natur Struktur und Eigenschaften*, Vieweg, Braunschweig, 1. Auflage, **1965** (DOI 10.1007/978-3-662-07497-8).
- [151] J. Bischoe, A. G. Pincus, C. S. Smith, B. E. Warren, *Journal of the American Ceramic Society* **1941**, 24, 116-119.
- [152] G. W. Brady, *Journal of Chem. Physics* **1958**, 28, 48.
- [153] R. K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263-264, 1.
- [154] R. Witter, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1998**, 13, 189-200.
- [155] C. Jäger, P. Hartmann, R. Witter, M. Braun, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263-264, 61.
- [156] T. M. Alam, S. Conzone, R. K. Brow, T. J. Boyle, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 258, 140.
- [157] J. Martin, *Bombardement Induzierter Ionentransport: Eine Untersuchung von alkaliionenleitenden Phosphatgläsern*, Masterarbeit, Marburg **2013**.
- [158] J. Martin, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, 430, 73.
- [159] E. P. Denton, H. Rawson, J. E. Stanworth, *Nature* **1954**, 173, 1030–1032.
- [160] P. L. Baynton, H. Rawson, J. E. Stanworth, *Journal of the Electrochemical Society* **1957**, 104, 237–240.
- [161] T. M. S. Ohashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1962**, 35, 501–504.

- [162] M. Munakata, *Solid-State Electronics* **1960**, 1, 159–163.
- [163] J. C. Bazan, J. A. Duffy, M. D. Ingram, M. R. Mallace, *Solid State Ionics* **1996**, 86–88, 497.
- [164] R. J. Barczyński, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, 4275.
- [165] M. Sayer, A. Mansingh, J. M. Reyes, G. Rosenblatt, *Journal of Applied Physics* **1971**, 42, 2857.
- [166] A. Mansingh, *J. Phys. Chem. C* **1975**, 8, 1023–1033.
- [167] J. J. Hudgens, S. W. Martin, *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76, 1691.
- [168] S. Martin, *Solid State Ionics* **1992**, 51, 19.
- [169] A. Karthikeyan, P. Vinatier, A. Levasseur, K. J. Rao, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6185.
- [170] B. Vessal, *Nature* **1992**, 356, 504–506.
- [171] H. Eckert, K. Meise-Gresch, S. E. Anderson, D. Saiki, *Journal of Chemical Education* **2004**, 81, 1034.
- [172] M. Sayer, A. Mansingh, *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4629–4643.
- [173] K. Yukimitu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35, 24, 3229 (<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/24/313>).
- [174] A. Shaw, A. Ghosh, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24255.
- [175] P. Dabas, K. Hariharan, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, 358, 252.
- [176] L. van Wüllen, H. Eckert, G. Schwering, *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 1840.
- [177] B. K. Money, K. Hariharan, *Appl. Phys. A* **2007**, 88, 647.
- [178] B. K. Money, K. Hariharan, *Journal of Physics. Condensed Matter - an Institute of Physics Journal* **2009**, 21, 115102.
- [179] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer, Berlin, 3.Auflage **2004**.
- [180] C. Gerthsen, D. Meschede (Eds.), *Gerthsen Physik*, Springer, Berlin, 23. Auflage **2006**.
- [181] N. M. P Johnson, F. A. Ponce, R. A. Street, and R. J. Nemanich, *Phys. Rev. B*, **1987**, 8, 4166–4169.
- [182] R. C. Newman, *Rep. Prog. Phys.* **1982**, 45, 1163–1210.
- [183] R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, 1187–1190.
- [184] G. Pearson, C. Herring, *Physica* **1954**, 3, 975.
- [185] N. D. Arora, J. R. Hauser, D. J. Roulston, *IEEE Trans. Electron Devices* **1982**, 29, 292.
- [186] A. Bunde, *Solid State Ionics* **1995**, 75, 147.
- [187] A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 5–8.
- [188] A. Bunde, *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2004**, 6, 3663–3668.
- [189] J. C. Dyre, *Journal of Applied Physics* **1988**, 64, 2456.
- [190] K. Funke, *Progress in Solid State Chemistry* **1993**, 22, 111–195.
- [191] F. Ree, T. Ree, H. Eyring, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1958**, 50, 1036–1040 (DOI: 10.1021/ie50583a038).
- [192] P. Pendzig, *Solid State Ionics* **1998**, 105, 209.
- [193] S. D. Baranovskii, H. Cordes, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 111, 7546.
- [194] S. D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas, G. J. Adriaenssens, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 198–200, 214–217 ([https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00685-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00685-0)).
- [195] S. D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 227–230, 158.
- [196] R. Kirchheim, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 272, 85.

- [197] R. Kirchheim, D. Paulmann, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 286, 210.
- [198] H. Böttger, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1976**, 78, 2, 9-56 (<https://doi.org/10.1002/pssb.2220780102>).
- [199] K. Funke, *Solid State Ionics* **1998**, 105, 195.
- [200] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, D. L. Sidebottom, *Rep. Prog. Phys.* **2009**, 72, 46501.
- [201] R. H. Doremus, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2212.
- [202] H. Böttger, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1976**, 78, 415-451.
- [203] J. C. Dyre, T. B. Schröder, in *Superionic Conductor Physics* (Eds.: J. Kawamura, S. Yoshikado, T. Sakuma, Y. Michihiro, M. Aniya, Y. Ito), World Scientific **012007**, p.97, Cornell University (arXiv:cond-mat/0407083).
- [204] A. Bunde, M. D. Ingram, S. Russ, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3663–3668.
- [205] P. Maass, M. Meyer, A. Bunde, *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 8164-8177.
- [206] R. Huebener, *Leiter, Halbleiter, Supraleiter - Eine Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage **2013**.
- [207] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 6. Auflage **2009**.
- [208] R. Koerver, I. Aygün, T. Leichtweiß, C. Dietrich, W. Zhang, J. O. Binder, P. Hartmann, W. G. Zeier, J. Janek, *Chemistry of Materials* **2017**, 29, 5574.
- [209] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 6332.
- [210] F. Gonella, P. Canton, E. Cattaruzza, A. Quaranta, C. Sada, A. Vomiero, *Materials Science and Engineering: C* **2006**, 26, 1087.
- [211] A. J. Bard, M. Stratman (Ed.), *Thermodynamics and Electrified Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim **2002** (ISBN 3-527-30393-6).
- [212] K. B. Oldham, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 613, 131.
- [213] F. Ree, T. Ree, H. Eyring, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1958**, 50, 1036-1040 (DOI: 10.1021/ie50583a038).
- [214] H. Eyring, J. Hirschfelder, Presented at the Symposium on Molecular Structure, held at Princeton University, Princeton, New Jersey, December 31, 1936 to January 2, 1937, under the auspices of the Division of Physical and Inorganic Chemistry of the American Chemical Society, published in: *Trans. Faraday Soc.* **1937**, 41, 2, 239-257 (DOI: 10.1021/j150380a007).
- [215] J. Rossmeisl, E. Skúlason, M. E. Björketun, V. Tripkovic, J. K. Nørskov, *Chemical Physics Letters* **2008**, 466, 68.
- [216] S. J. Miklavic, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9022–9032.
- [217] T. Berzins, *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, 77, 6448–6453.
- [218] L. Guldbrand, B. Jönsson, H. Wennerström, P. Linse, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 80, 2221.
- [219] S.-H. Chung, A. Manthiram, *Advanced Materials*, **2018**, 30, 6, 1705951 (<https://doi.org/10.1002/adma.201705951>).
- [220] B. Tong, J. Huang, Z. Zhou, Z. Peng, *Advanced Materials*, **2018**, 30, 1704841 (DOI: 10.1002/adma.201704841).
- [221] M. Wang, C. Jiang, S. Zhang, X. Song, Y. Tang, H.-M. Cheng, *Nature Chemistry* **2018**, 10, 667.

- [222] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 970.
- [223] C. Mariappan, B. Roling, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 671.
- [224] J. R. Macdonald, G. Barbero, *Phys. Rev. E* **2016**, 94, 42608.
- [225] P. G. Kazansky, *Optics Communications* **1994**, 110, 611–614.
- [226] T. G. Alley, S.R.J. Brueck, R. A. Myers, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 242, 165.
- [227] Y. Quiquempois, N. Godbout, S. Lacroix, *Phys. Rev. A* **2002**, 65, 1732
(DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.65.043816>).
- [228] N. Godbout, S. Lacroix, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 316, 338.
- [229] A. Hauch, A. Georg, *Electrochimica Acta* **2001**, 46, 3457.
- [230] C. R. Mariappan, B. Roling, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, 356, 720.
- [231] M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, E. I. Kamitsos, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12754.
- [232] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester (Eds.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton Fla. **1997** (ISBN 0-8493-8956-9).
- [233] S. P.V. Nadimpalli, V. A. Sethuraman, S. Dalavi, B. Lucht, M. J. Chon, V. B. Shenoy, P. R. Guduru, *Journal of Power Sources* **2012**, 215, 145.
- [234] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B. N. Popov, *Journal of Power Sources* **2003**, 123, 230.
- [235] R. D. Armstrong, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1970**, 27, 158–160.
- [236] F. Gonella, A. Quaranta, S. Padovani, C. Sada, F. D’Acapito, C. Maurizio, G. Battaglin, E. Cattaruzza, *Appl. Phys. A* **2005**, 81, 1065.
- [237] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, A. Quaranta, *Materials Science and Engineering: B* **2008**, 149, 195.
- [238] A. Quaranta, E. Cattaruzza, F. Gonella, *Materials Science and Engineering: B* **2008**, 149, 133.
- [239] J. Kaufmann, C. Rüssel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, 356, 1158.
- [240] D. Kapila, J. L. Plawsky, *AIChE J.* **1993**, 39, 1186.
- [241] D. Kapila, J. L. Plawsky, *Chemical Engineering Science* **1995**, 50, 2589.
- [242] H. Wang, W. Han, Y. Wang, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, 1146.
- [243] R. W. Wood, D. V. Guthrie, *Astrophysical Journal* **1909**, 29, 211.
- [244] J. J. Thomson, *Philosophical Magazine* **1897**, 44, 293–316.
- [245] E. Wiechert, *Annalen der Physik* **1899**, 305, 739–766.
- [246] J. L. Hundley, *Phys. Rev.*, **1927**, 30, 864–870.
- [247] K. T. Bainbridge, *Journal of the Franklin Institute* **1931**, 212, 317.
- [248] O.W. Richardson, *The emission of electricity from hot bodies*, Longmans, Green & Co, London, 1. Auflage **1916**.
- [249] W. Schottky, *Z. Physik* **1923**, 14, 63.
- [250] C. D. Child, *Phys. Rev.*, **1911**, 32, 492–511 (DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevSeriesI.32.492>).
- [251] D. B. Langmuir, *Phys. Rev.* **1936**, 49, 428.
- [252] I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **1913**, 2, 450.
- [253] I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **1923**, 22, 357.
- [254] S. Dushman, *Phys. Rev.*, **1923**, 21, 623.

- [255] Owen W. Richardson, *Thermionic phenomena and the laws which govern them: Nobel Lecture 1929*. From: Noble Lectures, *Physics 1922-1941*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1965**.
- [256] A. Wehnelt, *Ber. dtsch. physik.* **1903**, 5, 29.
- [257] I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **1929**, 34, 129.
- [258] R. H. Fowler, *Proceedings of the Royal Society A* **1928**, 119, 173-181.
- [259] W. W. Dolan and W. P. Dyke, *Phys. Rev.*, **1954**, 95, 327-332.
- [260] W. B. Nottingham, *Phys. Rev.*, **1936**, 49, 78-97.
- [261] J. P. Barbour, W. W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin, and W. P. Dyke, *Phys. Rev.*, **1953**, 92, 45-51.
- [262] C. Davisson and L. H. Germer, *Phys. Rev.*, **1922**, 20, 300.
- [263] J. P. Blewett and E. J. Jones, *Phys. Rev.*, **1936**, 50, 464-468.
- [264] S. Schuld, *Untersuchung thermionischer Alkali-Ionenemitter in einem erweiterten Temperaturbereich*, Masterarbeit, Marburg **2012**.
- [265] S. Schuld, *Untersuchungen zur thermionischen Erzeugung von Alkali-Ionenstrahlen*, Dissertation, Marburg **2017**.
- [266] P. P. Ong, T. L. Tan, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1992**, 116, 249-256.
- [267] M. J. Hogan, P. P. Ong, J. L. Ang, K. K. Cheang, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1992**, 116, 249.
- [268] L. Rossrucker, *Temperaturabhängigkeit des Kaliumionentransports durch ionenleitende Gläser*, Masterarbeit, Marburg **2011**.
- [269] J. Zakel, V. Heddinga, S. O. Steinmüller, B. Roling, *Solid State Ionics* **2013**, 237, 46.
- [270] M. Schäfer, *Materials Today Physics* **2018**, 5, 12-19.
- [271] P. V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, H. Staesche, B. Roling, K.-M. Weitzel, *Physical Chemistry Chemical Physics PCCP* **2011**, 13, 20123.
- [272] A. Hein, J. Martin, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 3203.
- [273] J. Martin, M. Gräf, T. Kramer, C. Jooss, M.-J. Choe, K. Thornton, K.-M. Weitzel, *Physical Chemistry Chemical Physics PCCP* **2017**, 19, 9762.
- [274] S. Schuld, M. Diekmann, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Journal of Applied Physics* **2016**, 120, 185102.
- [275] P. W. Erdman, E. C. Zipf, *Review of Scientific Instruments* **1982**, 53, 225.
- [276] A. Benninghoven, *Surface Science* **1975**, 53, 596.
- [277] A. Benninghoven, *Surface Science* **1994**, 299-300, 246.
- [278] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore (Eds.), *Surface analysis: The principal techniques*, Wiley, Chichester U.K. 2. Auflage **2009**.
- [279] A. Benninghoven, *Surface and Interface Analysis* **2011**, 43, 2.
- [280] A. Benninghoven, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **1994**, 33, 1023-1043.
- [281] D. G. Castner, *Surface and Interface analysis SIA* **2018**, 50, 981.
- [282] K. Takahashi, T. Yamagishi, S. Aoyagi, D. Aoki, K. Fukushima, Y. Kimura, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2018**, 36, 03F113.

- [283] T. Miyayama, S.-i. Iida, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2018**, 36, 03F126 (DOI: 10.1116/1.5019198).
- [284] S.-I. Iida, D. M. Carr, G. L. Fisher, T. Miyayama, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2018**, 36, 03F107 (DOI: 10.1116/1.5013670).
- [285] S. P. Harvey, Z. Li, J. A. Christians, K. Zhu, J. M. Luther, J. J. Berry, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10, 28541.
- [286] J. Laun, Y. de Smet, E. van de Reydt, A. Krivcov, V. Trouillet, A. Welle, H. Möbius, C. Barner-Kowollik, T. Junkers, *Chemical Communications* **2018**, 54, 751 (DOI: 10.1039/c7cc08444g).
- [287] L. G. H. Britt, P. K. Jenke, D. Lipinsky, H. F. Arlinghaus, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2018**, 36, 03F120 (DOI: 10.1116/1.5018710).
- [288] D. Chlala, A. Griboval-Constant, N. Nuns, *Catalysis Today* **2018**, 307, 41-47.
- [289] R.-M. Smith, S. Sayen, N. Nuns, E. Berrier, E. Guillon, *Science of the total Environment* **2018**, 639, 841-851.
- [290] N. K. S. Chenakin, *Journal of Catalysis* **2018**, 358, 224-236.
- [291] C. Zhou, D. Sun, R. Garcia, F. A. Stevie, *Analytical Methods* **2018**, 10, 2444.
- [292] L. Bernard, P. Rupper, G. Faccio, D. Hegemann, O. Scholder, M. Heuberger, K. Maniura-Weber, M. Vandenbossche, *Biointerphases* **2018**, 13, 03B417.
- [293] B. M. Bluestein, F. Morrish, D. J. Graham, L. Huang, D. Hockenbery, L. J. Gamble, *Biointerphases* **2018**, 13, 06D402.
- [294] R. Kassenböhmer, M. Heeger, M. Dwivedi, M. Körsgen, B. J. Tyler, H.-J. Galla, H. F. Arlinghaus, *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids* **2018**, 34, 8750.
- [295] T. Mahmood, *Micro and Nano Analysis of a Novel Polymeric Bioresorbable Scaffold and its Drug Release*, Dissertation Nottingham **2018**.
- [296] S. Ottoboni, M. Chrubasik, L. Mir Bruce, T. T. H. Nguyen, M. Robertson, B. Johnston, I. D. H. Oswald, A. Florence, C. Price, *Crystal Growth & Design* **2018**, 18, 2750.
- [297] J. Park, H.-K. Na, H. K. Shon, H. Y. Son, Y.-M. Huh, S.-W. Lee, T. G. Lee, *Biointerphases* **2018**, 13, 03B404.
- [298] A. Atreia, F. Benetti, M. Potenza, L. Dei, E. Carretti, V. Niccolucci, N. Marchettini, *International Journal of Mass Spectrometry* **2018**, 430, 63-68.
- [299] G. M. Ingo, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, C. Giuliani, P. Biocca, L. Tortora, G. Fierro, G. Di Carlo, *Applied Surface Science* **2018**, 446, 168-176.
- [300] R. N. S. Sodhi, P. Brodersen, S. Boccia, A. Anastassiades, C. Zaccagnino, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2018**, 36, 03F104.
- [301] A. Sodo, L. Tortora, P. Biocca, A. Casanova Municchia, E. Fiorin, M. A. Ricci, *Journal of Raman Spectroscopy* **2018**, 41, 1494.
- [302] D. Baklouti, M. Hilchenbach, Y. Langevin, O. Stenzel, C. Briois, L. Thirkell, R. Schulz, N. Fray, K. Hornung, C. Engrand, Herve Cottin, J. Silen, J. Paquette, Jouni Ryno, S. Merouane, J. Kissel, A. Bardyn, H. Fischer, E. Gardner, R. Isnard, H. Lehto, P. Modica, F.-R. Orthous-Daunay, K. Varmuza, B. Zaprudin, N. Ligier, *Nature* **2016**, 518, 216-218.

- [303] B. Ménez, C. Pisapia, M. Andreani, F. Jamme, Q. P. Vanbellingen, A. Brunelle, L. Richard, P. Dumas, M. Réfrégiers, *Nature* **2018**, 564, 59-63.
- [304] J. Paquette, M. Hilchenbach, Y. Langevin, O. Stenzel, N. Fray, K. Hornung, C. Engrand, Herve Cottin, J. Silen, Jouni Ryno, S. Merouane, D. Baklouti, J. Kissel, A. Bardyn, S. Siljeström, *The Isotopic Composition of Cometary Dust Measured with Rosetta/COSIMA*, 42nd COSPAR Scientific Assembly (14-22 July 2018, Pasadena, California, USA, Abstract id. B1.1-11-18), (2018cosp...42E2579P), **2018**.
- [305] X. Lu, P. Sjövall, H. Soenen, M. Andersson, *Fuel* **2018**, 229, 198-208.
- [306] J. C. Vickerman, D. Briggs (Ed.), *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications, Surface Spectra **2001** (ISBN 1901019039 9781901019032).
- [307] IonToF Datenblatt, *Boron Ultra-Shallow Depth Profiling*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [308] IonToF Datenblatt, *SIMS / SPM Combination: Three-dimensional SIMS imaging*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [309] IonToF Datenblatt, *Heating and Cooling: Analysis of volatile compounds*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [310] IonToF Datenblatt, *Surface Imaging of Spherical Lenses: Superior Field-of-depth and Angular Acceptance*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [311] IonToF Datenblatt, *Patented Burst Mode: Combining High Mass and High Lateral Resolution*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-accessories-surface-analysis.html>, 08.03.2019.
- [312] IonToF Datenblatt, *Large Area Mapping*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [313] IonToF Datenblatt, *EDR-Analysis: Seven orders of dynamic range*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [314] IonToF Datenblatt, *In-situ FIB for ToF.SIMS 5: Fully integrated dual beam FIB*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [315] IonToF Datenblatt, *Fast Sample Rotation: Avoiding sample roughening*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [316] IonToF Datenblatt, *Gas Cluster Source: The Best Solution for Organic Depth Profiling*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [317] IonToF Datenblatt, *Mass Accuracy and Mass Resolution: High mass Accuracy for Unambiguous Peak Identification*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [318] IonToF Datenblatt, *New Hybrid SIMS: Surface Analysis Meets Organic Mass Spectrometry*, <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>, 08.03.2019.
- [319] IonToF Datenblatt, *IONTOF: TOF-SIMS / LEIS products with Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, Low Energy Ion Scattering, Surface Analysis, Depth Profiling, Surface Imaging, Surface Spectrometry, 3D Analysis, Retrospective Analysis*, <https://www.iontof.com/tof-sims-4-system-upgrade-tof-sims-3.html>, 08.03.2019.
- [320] IonToF Surface Lab Software, *IonToF Help*, IONTOF **2014**.
- [321] D. Rading, J. Zakel, *Depth Profiling and 3D Analysis*, Material zur Weiterbildung Münster **2015**.

- [322] B. S. Cho, H. J. Oh, H. S. Uhm, S. O. Kang, C. Kim, Y. Choi, E. H. Choi, *Current Applied Physics* **2011**, 11, S172-S176.
- [323] A. Wucher, *Applied Surface Science* **2006**, 252, 6482.
- [324] L. W. Swanson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1983**, 218, 347–353.
- [325] M. Kubicek, G. Holzlechner, A. K. Opitz, S. Larisegger, H. Hutter, J. Fleig, *Applied Surface Science* **2014**, 289, 407.
- [326] Y. Yamamura, N. Matsunami, N. Itoh, *Radiation Effects* **1983**, 71, 65.
- [327] Y. Yamamura, H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1996**, 62, 149.
- [328] M. G. Dowsett, T. J. Ormsby, F. S. Gard, S. H. Al-Harthi, B. Guzmán, C. F. McConville, T.C.Q. Noakes, P. Bailey, *Applied Surface Science* **2003**, 203-204, 363.
- [329] M. G. Dowsett, *Applied Surface Science* **2003**, 203-204, 5.
- [330] K. Wittmaack, W. Wach, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1981**, 191, 327.
- [331] N. Winograd, *Analytical Chemistry* **2005**, 143A–149A.
- [332] K. Wittmaack, *Surface and Interface Analysis* **1996**, 24, 389–398.
- [333] C. Szakal, J. Kozole, M. F. Russo, B. J. Garrison, N. Winograd, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 216104.
- [334] A. Wucher, J. Cheng, L. Zheng, N. Winograd, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 393, 1835.
- [335] N. Vanhove, P. Lievens, W. Vandervorst, *Applied Surface Science* **2008**, 255, 1360.
- [336] W. Vandervorst, *Applied Surface Science* **2008**, 255, 805.
- [337] W. Vandervorst, T. Janssens, C. Huyghebaert, B. Berghmans, *Applied Surface Science* **2008**, 255, 1206.
- [338] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis* **2012**, 44, 1.
- [339] I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Applied Surface Science* **2002**, 187, 89.
- [340] I. S. Gilmore, M.P. Seah, *Applied Surface Science* **2000**, 161, 465.
- [341] F. M. Green, I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2006**, 17, 514.
- [342] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum* **2000**, 56, 159.
- [343] S. Hofmann, *Surface and Interface Analysis* **1980**, 2, 148.
- [344] S. Hofmann, Y. S. Han, J. Y. Wang, *Applied Surface Science* **2017**, 410, 354.
- [345] H. H. Andersen, *Appl. Phys.* **1979**, 18, 131.
- [346] W. Vandervorst, F. Shepherd, *Applied Surface Science* **1985**, 21, 230.
- [347] C. W. Magee, R. E. Honig, C. A. Evans, in *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III*, Vol. 19 (Eds.: V. I. Goldanskii, R. Gomer, F. P. Schäfer, J. P. Toennies, A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel, H. W. Werner), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **1982**, p. 172.
- [348] M. Senoner, T. Wirth, W. E. S. Unger, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, 25, 1440.
- [349] P.A.W. van der Heide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2002**, 194, 489.
- [350] P.A.W. van der Heide, *Applied Surface Science* **2006**, 252, 6456.
- [351] A. Mager, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2016**, 452, 231.

- [352] Bruker, *DektakXT Stylus Profiler - Übersicht - DektakXT* | Bruker, <https://www.bruker.com/de/products/surface-and-dimensional-analysis/stylus-profilometers/dektak-xt/overview.html> 20.02.2019.
- [353] M. A. Scobey, R. I. Seddon, J. W. Seeser, R. R. Austin, P. M. LeFebvre, *Magnetron Sputtering Apparatus and Process: US Patent*, US4851095A, **1989**.
- [354] S. D. Hurwitt, I. Wagner, R. Hieronymi, C. van Nutt, R. C. Edwards, D. A. Messina, *Sputter Coating Process Control Method and Apparatus: US Patent*, US5126028A, **1992**.
- [355] Leica Microsystems, *Leica EM ACE600* | *Hochvakuum-Coater - Produkt: Leica Microsystems*, <https://www.leica-microsystems.com/de/produkte/em-probenvorbereitung/p/leica-em-ace600/>, 21.02.2019.
- [356] G. M. McCracken, *Reports on Progress in Physics* **1975**, 38, 2.
- [357] S. Rubanov, P. R. Munroe, *Materials Letters* **2003**, 57, 2238.
- [358] Y. Yang, K.-H. Kim, J. L. Ong, *Biomaterials* **2005**, 26, 327.
- [359] C. H. Spink, in *Biophysical Tools for Biologists: Volume 1: In vitro Techniques*, Vol. 84 (Eds.: H. W. Detrich, J. J. Correia), Elsevier. Amsterdam, s.l. **2008**, p. 115.
- [360] E. Freire, in *Protein Stability and Folding - Methods in Molecular Biology* (Ed.: B. A. Shirley), Humana Press, p. 191 (Springer Nature Switzerland).
- [361] A. Cooper, C. M. Johnson, in *Microscopy, Optical Spectroscopy, and Macroscopic Techniques*, Vol. 22 (Eds.: C. Jones, B. Mulloy, A. H. Thomas), Humana Press. Totowa, NJ **1994**, p. 125.
- [362] H. W. Detrich, J. J. Correia (Eds.), *Biophysical Tools for Biologists: Volume 1: In vitro Techniques*, Elsevier, Amsterdam, s.l. **2008**.
- [363] R. L. Danley, J. R. Reader Jr., J. W. Schaefer, *Differential Scanning Calorimeter: US Patent*, US5842788A, **1997**.
- [364] N. P. Bansal, R. H. Doremus, A. J. Bruce, C. T. Moynihan, *Journal of the American Ceramic Society* **1983**, 66, 233.
- [365] J. L. Wiemer, *Aufbau und Charakterisierung einer Elektronenkanone zum Studium des Ionentransports mittels BIIT*, Bachelorarbeit, Marburg **2015**.
- [366] K.-M. Mangold, D. Ende, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 3.
- [367] K. Funke, Praktikums-skript, Sommersemester 2002, *Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie -: Impedanzspektroskopie*, Version vom 09.07.2002, Münster **2002**.
- [368] B. Roling, C. Martiny, S. Murugavel, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 85901.
- [369] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, De Gruyter, Berlin **2007**.
- [370] J. R. Macdonald, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, 22, 1317.
- [371] J. R. Macdonald, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 806.
- [372] K. Rademann, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1989**, 93, 653.
- [373] P. Schnabel, *Elektronik-Fibel: Elektronik Grundlagen, Bauelemente, Schaltungstechnik, Digitaltechnik*, Patrick Schnabel, Ludwigsburg **2014**.
- [374] S. F. Potamianou, *J. Phys. A: Math. Gen* **1990**, 23, 7.
- [375] R. Bacewicz, M. Wasiucioneck, A. Twaróg, J. Filipowicz, P. Jóźwiak, J. Garbarczyk, *Journal of Materials Science* **2005**, 40, 4267.
- [376] M. Wasiucioneck, *Solid State Ionics* **1996**, 92, 155-161.
- [377] L. Murawski, *Solid State Ionics* **2003**, 157, 293.
- [378] L. Murawski, R. Barczynski, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2145.

- [379] G. Tricot, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, V. Kostoj, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 345-346, 56.
- [380] J. Kincs, S.W. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 70-73.
- [381] C. Tubandt, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1921**, 115, 105.
- [382] C. Tubandt, S. Eggert, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1920**, 110, 196.
- [383] C. Tubandt, S. Eggert, G. Schibbe, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1921**, 117, 1.
- [384] C. Tubandt, H. Reinhold, W. Jost, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1929**, 177, 253.
- [385] C. Tubandt, H. Reinhold, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1923**, 29, 313.
- [386] W. Hittorf, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1902**, 39U, 1, 613-629.
- [387] W. Hittorf, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1903**, 43U, 1, 239-249.
- [388] W. Hittorf, *Annalen der Physik* **1884**, 257, 90.
- [389] C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1931**, 197, 225.
- [390] C. Wagner, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 851-859.
- [391] M. H. Hebb, *The Journal of Chemical Physics* **1952**, 20, 185.
- [392] I. Riess, *Solid State Ionics* **1996**, 91, 221.
- [393] C. Könneker, *Elektret - Lexikon der Physik* **1998**,
<https://www.spektrum.de/lexikon/physik/elektret/3911>, 30.01.2019.
- [394] A. K. Jonscher, *IEEE Trans. Electron Devices* **1998**, 45, 2196.
- [395] P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, J. P. Rozenbaum, A.-L. Thomann, P. Brault, *Surface and Coatings Technology* **2002**, 151-152, 122.
- [396] M. Noster, *Temperaturabhängigkeit des Bombardement induzierten Kaliumionentransports durch dünne Poly(p-xylylen)-Filme*, Masterarbeit, Marburg **2013**.
- [397] J. Zakel, *Tiefenprofiluntersuchungen an ionenleitenden Gläsern mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)*, Dissertation, Marburg **2014**.
- [398] A. Hein, *Erzeugung und quantitative Bestimmung von Konzentrationsprofilen in Festkörperelektrolyten: Untersuchungen zu Kalium-Diffusionsprofilen und Kaliumionenleitfähigkeit an natriumleitenden Calciumphosphat-Gläsern*, Staatsexamensarbeit, Marburg **2014**.
- [399] T. M. Alam, J. McLaughlin, C. C. Click, S. Conzone, R. K. Brow, T. J. Boyle, J. W. Zwanziger, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1464.
- [400] R. J. Kirkpatrick, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1995**, 5, 9-21.
- [401] J. C. M. Hwang, R. W. Balluffi, *Possible temperature dependence of the activation energy for grain boundary diffusion in metals*, *Technischer Bericht* **1978**, doi:10.2172/6700761.
- [402] M. Gliech, *Rutherford: Ionenradien (Tabellarische Übersicht)* **1999**,
http://www.uniterra.de/rutherford/tab_ior.htm, 03.03.2019.
- [403] O. L. Anderson, D. A. Stuart, *Journal of the American Ceramic Society* **1954**, 37, 573.
- [404] I. S. Gilmore, M. P. Seah, *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, 3, 465-480.
- [405] R. Krishna, J. A. Wesselingh, *Chemical Engineering Science* **1997**, 52, 861.
- [406] R. Krishna, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2016**, 12, 106.
- [407] R. Krishna, J. M. van Baten, *Chemical Engineering Science* **2009**, 64, 870.

- [408] M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films* **1978**, 52, 415.
- [409] J. W. Cahn, *Acta Metallurgica* **1962**, 10, 789.
- [410] T. Surholt, Y. M. Mishin, C. Herzig, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 3577.
- [411] W. W. Mullins, P. G. Shewmon, *Acta Metallurgica* **1959**, 7, 163.
- [412] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, T. Heiser, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 1243.
- [413] A. Suzuki, Y. Mishin, *Interface Science* **2003**, 11, 131.
- [414] F.J.A. Den Broeder, *Acta Metallurgica* **1972**, 20, 319.